



**MARIA ODETE  
ALMEIDA SANTOS  
CARTAXO**

**INVESTIGAÇÃO E PREVENÇÃO DO DEFEITO  
REFERVIDO EM FAIANÇA DE BICOZEDURA**





**MARIA ODETE  
ALMEIDA SANTOS  
CARTAXO**

**INVESTIGAÇÃO E PREVENÇÃO DO DEFEITO  
REFERVIDO EM FAIANÇA DE BICOZEDURA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor António Tomás Fonseca e do Doutor Augusto Luís Barros Lopes, professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor João António Labrincha Batista**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

**Engenheiro Augusto Vaz Serra e Sousa**  
Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro

**Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas**  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor António Tomás Silva Fonseca**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes**  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a meus pais pela educação que me deram.  
Ao meu pai, que tive a infelicidade de perder no decorrer deste trabalho, pelo esforço que sempre fez para me permitir chegar onde estou hoje.  
À minha mãe pelo seu amor e dedicação.

À minha amiga Marisa, pelo incentivo, disponibilidade e apoio sempre demonstrados.

Ao meu amigo Luís Barros que com a sua ajuda me tornou mais fácil esta caminhada.

Ao Professor Doutor António Tomás Fonseca pela sua orientação, e apoio, que foram essenciais para o meu envolvimento neste projeto.

Ao Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes pela orientação, empenho e dedicação demonstrados ao longo de todo o trabalho.

À RNME – Polo de Aveiro (projeto FCTRED/1509/RME/2005) por ter permitido a utilização dos equipamentos de microscopia eletrónica.

A todos os colegas, colaboradores e fornecedores da unidade de produção de faiança da VA, que de forma direta ou indireta, contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

Aos meus filhos, Eduardo, Sofia e Joana por terem abdicado da minha “presença” durante o meu envolvimento neste projeto. A vocês dedico este trabalho.





## palavras-chave

Cerâmica faiança, defeitos, eflorescências, sais solúveis

## resumo

Durante o ano de 2011, o defeito *refervido* foi a maior causa de rejeição de peças durante a operação de escolha final da unidade de produção de faiança da Vista Alegre, em Aradas. Este defeito é caracterizado pelo aparecimento de bolhas na superfície do vidrado e/ou alteração local da tonalidade do vidrado, tendo maior incidência nos períodos mais quentes e secos do ano.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a origem do defeito *refervido* em peças de faiança de bicozedura, de forma a ser possível estabelecer procedimentos de controlo de matérias-primas, materiais e processos que previnam o aparecimento deste defeito. Para o efeito, caracterizaram-se as matérias-primas que entraram na composição dos artigos em faiança e estudaram-se as variáveis do processo que influenciam a ocorrência do defeito, como o tempo de armazenamento das peças entre a vidragem e a cozedura do vidrado e o tempo entre a preparação e a utilização das suspensões dos vidrados. Este estudo permitiu concluir que a ocorrência do defeito *refervido* é potenciada por uma secagem não uniforme das peças após vidragem que conduz ao aumento local da concentração em sais solúveis que são arrastados, durante o processo de secagem, pela água absorvida pelo suporte cerâmico. Com base nestes resultados foram implementadas medidas que permitiram reduzir a incidência do defeito na produção da unidade de Aradas em 77,4%.



**keywords**

Earthenware ceramics, defects, efflorescences, soluble salts.

**abstract**

During the year 2011, the defect *refervido* was the major cause of rejection during the final choice inspection operation of the earthenware pieces produced by Vista Alegre at Aradas factory. This defect is characterized by the appearance of bubbles in the glaze surface and/or local changes of the glass color, and presents a higher incidence level in the hottest and driest periods of the year.

The objective of this study was to investigate of the origin of the defect *refervido* in products of earthenware, in order to define control procedures for raw materials, materials and processes that prevent its occurrence. For that, the raw materials used in the production of the earthenware products were characterized and the process variables which influence the occurrence of the defect, such as the storage time of the glazed pieces before firing and the time between the preparation and use of the glaze suspensions, were studied.

The results showed that the defect *refervido* is favored by a non-uniform drying of the glazed pieces that leads to a local increase in the concentration of soluble salts that are dragged by the absorbed water during the drying process. Based on these results, several actions were implemented that led to a reduction of the incidence of the defect in the production of the Aradas factory in 77,4%.



# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Caracterização da empresa de faiança da Vista Alegre .....	1
1.2. Caracterização do produto de faiança .....	1
1.3. Processo de produção de produtos em faiança .....	3
1.3.1. Produção do suporte cerâmico .....	3
1.3.2. Produção do vidrado .....	4
1.3.3. Vidragem .....	8
1.3.4. Cozedura do vidrado .....	8
1.3.5. Decoração .....	9
1.3.6. Cozedura da decoração .....	9
1.3.7. Características do produto final .....	9
1.4. A produção de faiança na Vista Alegre .....	11
1.4.1. Suporte cerâmico .....	11
1.4.2. Vidrados .....	14
1.4.3. Escolha e embalagem .....	16
1.4.4. Controlo de qualidade .....	17
1.4.5. Provável origem do defeito “refervido” .....	21
2. Realização experimental .....	25
2.1. Equipamento utilizado .....	25
2.2. Materiais analisados .....	26
2.2.1. Suporte cerâmico .....	26
2.2.2. Vidrado .....	27
2.3. Caracterização da influência das condições do processamento na ocorrência do “refervido” .....	27
2.3.1. Influência do tempo de parque antes da cozedura do vidrado .....	27
2.3.2. Influência das condições de secagem após vidragem .....	28
2.4. Determinação da origem dos sais solúveis .....	28
2.4.1. Água utilizada no processo .....	28
2.4.2. Suporte cerâmico .....	29
2.4.3. Vidrado .....	29
3. Resultados e discussão .....	33
3.1. Caracterização dos materiais .....	33
3.1.1. Suporte cerâmico .....	33
3.1.2. Vidrados .....	38
3.1.3. Água .....	50
3.2. Estudo da influência das condições de processamento na ocorrência do fervido .....	50
3.2.1. Influência do tempo das peças em parque entre vidragem e cozedura de vidrado .....	50
3.2.2. Influência das condições de secagem das peças após vidragem .....	51
3.3. Determinação da origem dos sais solúveis .....	58
3.3.1. Água utilizada no processo .....	58
3.3.2. Suporte cerâmico .....	59
3.3.3. Vidrado .....	60
3.4. Análise da contribuição parcial de cada componente para a alteração da composição do suspensor do vidrado .....	67
3.5. Medidas adotadas para minorar o problema .....	68
4. Conclusões .....	71



## Índice de Figuras

Figura 1- Pratos empilhados após acabamento.....	12
Figura 2- Peças no transportador aéreo onde secam por convecção. ....	13
Figura 3- Vagoneta carregada pronta a entrar no forno de chacote.....	13
Figura 4- Peças vidradas armazenadas antes da cozedura do vidrado.....	15
Figura 5- Louça em parque antes da cozedura de vidrado. ....	16
Figura 6- Peças na vagona do forno de vidrado. ....	16
Figura 7- Caneca com defeito refervido (alteração de cor do vidrado). ....	20
Figura 8- Prato com defeito refervido (bolhas) no bordo. ....	20
Figura 9- Evolução da percentagem do defeito refervido sobre o total das peças de refugo na escolha final da unidade de Aradas da VA no ano de 2011. Ac 2011- acumulado em 2011. ....	21
Figura 10- Evaporação de água de uma pasta plástica. (a) evaporação de água na película líquida superficial, (b) evaporação na boca dos poros, (c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície [9]. ....	22
Figura 11- Secagem preferencial de uma peça através de um orifício central na cobertura plástica envolvente.....	30
Figura 12- Difratoograma de raios X obtido na pasta faiança. ....	33
Figura 13- Composição química da pasta de faiança obtida por ICP (PR – perda ao rubro). ....	34
Figura 14- Imagem obtida por SEM da pasta de faiança da unidade de Aradas da VA. ....	35
Figura 15- Resultado da análise por EDS da pasta faiança da unidade de Aradas da VA. ....	35
Figura 16- Difratoograma de raios X obtido no chacote faiança.....	36
Figura 17- Composição química da pasta e do chacote obtida por ICP. ....	37
Figura 18- Imagem obtida por SEM do chacote faiança. ....	37
Figura 19- Resultado da análise química do chacote faiança obtida por EDS. ....	38
Figura 20- Difratoograma de raios X obtido no vidrado BC.....	39
Figura 21- Difratoograma de raios X obtido no vidrado TR. ....	39
Figura 22- Composição química obtida por ICP dos vidrados base.....	40
Figura 23- Resultado da análise por EDS do vidrado TR. ....	41
Figura 24- Resultado da análise por EDS do vidrado BC. ....	41
Figura 25- Imagem obtida por SEM do vidrado TR em pó.....	42
Figura 26- Imagem obtida por SEM do vidrado BC em pó. ....	42
Figura 27- Variação da fusibilidade do vidrado TR com a temperatura de cozedura. ....	43
Figura 28- Difratoograma de raios X obtido no corante amarelo.....	44
Figura 29- Difratoograma de raios X obtido no corante beringela.....	44
Figura 30- Composição química obtida por ICP dos corantes amarelo e beringela.....	45
Figura 31- Imagem obtida por SEM do corante beringela. ....	45
Figura 32- Imagem obtida por SEM do corante amarelo. ....	46
Figura 33- Resultado da análise da amostra de corante beringela por EDS.....	46
Figura 34- Resultado da análise á amostra de corante amarelo por EDS.....	47
Figura 35- Composição química dos aditivos P9 e C10 utilizados em todos os vidrados de produção.....	47
Figura 36- Imagem obtida por SEM do aditivo C10. ....	48
Figura 37- Imagem obtida por SEM do aditivo P9.....	48
Figura 38- Resultado da análise por EDS ao aditivo C10. ....	49
Figura 39- Resultado da análise por EDS ao aditivo P9.....	49
Figura 40- Resultados da análise ICP ás águas industrial e destilada. ....	50
Figura 41- Relação entre tempo das peças em parque após vidragem e antes da cozedura do vidrado, e o aparecimento do defeito “refervido”. ....	51
Figura 42- Ocorrência do defeito <i>refervido</i> em peças armazenadas antes da cozedura do vidrado de forma individual (pratos individualmente) e empilhados (pratos empilhados).....	52
Figura 43- Imagem de peça com defeito refervido ao centro. Após vidragem esta peça foi envolvida em plástico com um orifício de secagem na zona onde o defeito é visível. ....	52
Figura 44- Imagem SEM do vidrado cru numa peça submetida a secagem não uniforme da zona de secagem não preferencial.....	53

Figura 45- Imagem SEM do vidro cru numa peça submetida a secagem não uniforme, zona de secagem preferencial. ....	53
Figura 46- Imagem obtida por SEM da zona da superfície da peça submetida a secagem não uniforme, depois de ter sido embebida em água de suspensão do vidro beringela. Esta imagem foi obtida na zona de secagem preferencial, onde se pode observar a presença de um depósito rico em cálcio. ....	54
Figura 47- Pormenor da imagem anterior- depósito rico em cálcio .....	55
Figura 48- Resultado da análise EDS feita na superfície de uma peça vidrada a beringela onde não ocorreu o defeito. ....	55
Figura 49- Resultado da análise por EDS ao depósito de secagem de um prato chacoatado que tinha sido embebido em água de suspensão do vidro beringela e posteriormente submetido a secagem preferencial. ....	56
Figura 50- Imagem SEM de corte da peça cozida próximo da zona onde ocorreu defeito refervido. ....	56
Figura 51- Imagem obtida por SEM da interface da peça cozida na zona onde ocorreu o defeito. ....	57
Figura 52- Imagem obtida por SEM da interface da peça cozida na zona sem defeito. ....	57
Figura 53- Comparação de resultados do defeito refervido em peças produzidas com pasta onde se fez variar a origem da água da preparação da pasta. ....	58
Figura 54- Resultados da quantidade de peças com defeito refervido em peças onde o esponjamento se fez com água industrial (peças de produção) e com água da companhia (peças de ensaio). ....	58
Figura 55- Resultados de escolha de peças em que se usaram águas de diferente origem para o acerto da densidade. ....	59
Figura 56- Resultado da análise química feita por ICP a amostras de água de lavagem do chacoate e água destilada. ....	59
Figura 57- Resultado das análises ICP às águas de suspensão do vidro laranja MS com tempos de preparação diferentes. ....	60
Figura 58- Composição química obtida por ICP do vidro amarelo sol retirado de duas zonas de diferente secagem da peça vidrada. ....	61
Figura 59- Resultados de peças em que se utilizou vidro envelhecido 3 meses (Vidro envelhecido) e em que se substitui a água de suspensão do mesmo vidro por filtro-prensagem e nova diluição com água industrial fresca (Vidro filtro-prensado). ....	62
Figura 60- Imagem obtida por SEM do resíduo obtido por secagem da água sobrenadante do vidro beringela. ....	63
Figura 61- Resultado da análise química obtida por EDS ao resíduo obtido por secagem da água sobrenadante do vidro beringela. ....	63
Figura 62- Difractograma de raios X obtido no resíduo da água de suspensão do vidro beringela com quatro meses de envelhecimento. ....	64
Figura 63- Resultado da análise ICP às águas de suspensão dos vidros base com tempos de preparação diferentes. ....	65
Figura 64- Resultados das análises ICP a amostras de água de lavagem corantes. ....	66
Figura 65- Contribuição de cada componente do vidro para a quantidade de sódio no suspensor do vidro beringela aplicado num prato. ....	67
Figura 66- Contribuição de cada componente do vidro para a quantidade de cálcio no suspensor do vidro beringela aplicado num prato. ....	68



## Índice de Tabelas

Tabela 1- Características do produto faiança da unidade de Aradas da VA. ....	19
Tabela 2- Solubilidade e temperatura de decomposição de alguns sais solúveis comuns em materiais argilosos [12]. ....	23



## Siglas

VA – Vista Alegre

VAA – Vista Alegre Atlantis

ICP-AES – Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy,  
(plasma de acoplamento indutivo – espectroscopia de emissão atómica)

DRX – Difração de raios X

SEM – Scanning electron microscopy (microscopia eletrónica de varrimento)

EDS – Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia de dispersão de energia)

PLQ – Plano da qualidade

EQ – Especificação da qualidade

FIFO – First In First Out (o primeiro a entrar é o primeiro a sair)

CMC – Carboxi-metilcelulose

GN – Gás natural

DEMaC-UA – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

LCA-UA – Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Caracterização da empresa de faiança da Vista Alegre

A unidade de produção de faiança da fábrica Vista Alegre, localiza-se em Aradas – Aveiro e dedica-se à produção de artigos cerâmicos em faiança para uso doméstico e decorativo. Foi fundada em 1967 com o nome Faianças da Capôa e iniciou a sua atividade industrial com a produção de vasos e louça de mesa em faiança. Em 1989, foi adquirida pela empresa Cerexport, passando a integrar o então Grupo Cerexport. Em 1991, dá-se a fusão da Vista Alegre com o grupo Cerexport e, em 2001, é criado o Grupo Vista Alegre Atlantis (VAA) através da fusão do Grupo Vista Alegre com o Grupo Atlantis. Com este processo de fusão a VAA tornou-se o maior grupo nacional de *tableware* e de *giftware* e o sexto a nível mundial. Em 2002, a unidade de Aradas passou a integrar o núcleo da Vista Alegre, tendo comercializado, no ano de 2011, aproximadamente 4,4 milhões de peças com um volume de faturação de 3,7 milhões de euros. Aproximadamente 80% das vendas foram para exportação. Atualmente esta unidade industrial emprega 106 pessoas.

## 1.2. Caracterização do produto de faiança

A faiança é um produto cerâmico de suporte poroso recoberto por um vidrado que o torna impermeável. As características físicas, como a resistência mecânica são inferiores á dos produtos cerâmicos vitrificados como, por exemplo, a porcelana e o grés. A temperatura de cozedura pode variar entre 950 °C e 1250 °C, dependendo da composição da pasta. A reduzida percentagem de fase líquida torna reduzido o grau de densificação da pasta e, consequentemente, a resistência mecânica do suporte cerâmico poroso é baixa. A sua porosidade poderá variar entre 10% e 20% e a resistência mecânica entre 200 e 350 kgf/cm<sup>2</sup>. Pelo contrário, num produto vitrificado, como por exemplo a porcelana ou o grés, a de absorção de água é inferior a 4% e a resistência mecânica pode variar entre 400 e 800 kgf/cm<sup>2</sup>.

As pastas para faiança são compostas por materiais argilosos (argilas e caulino), sílica (areia), calcite e feldspato. Os materiais argilosos têm a função de conferir plasticidade à pasta. A plasticidade é a propriedade que a pasta tem de se deformar quando sobre ela é aplicado um esforço tangencial de deformação e de manter a forma depois de cessar aquela

aplicação. A areia de sílica tem a função de criar uma microestrutura mais aberta, de modo a facilitar a eliminação da água durante a secagem, controlar a retração e reduzir a deformação das peças. A função da calcite é fornecer CaO, para que se formem os silicatos e os aluminossilicatos de cálcio, que favorecem o acordo dilatométrico entre a pasta e o vidrado e aumentam a resistência mecânica. Na presença de feldspatos alcalinos, formam-se fases líquidas eutéticas que aumentam a densificação do corpo cerâmico, cozido a temperaturas inferiores à temperatura de fusão dos feldspatos.

Durante a cozedura, ocorrem reações de transformação dos constituintes: a desidratação dos minerais argilosos (450-600 °C), a transformação alotrópica reversível do  $\alpha$ -quartzo em  $\beta$ -quartzo (573 °C), a reação entre a sílica e a alumina resultantes da decomposição dos minerais argilosos para formarem metacaulinite (700-750 °C), a decomposição dos carbonatos de metais alcalino-terrosos (750-900 °C), a formação de mulite (a temperaturas superiores a 900 °C) e as reações entre a sílica, a alumina e o óxido de cálcio, para formar silicatos e aluminossilicatos de cálcio. Também ocorrem reações entre as diferentes fases sólidas presentes, dando origem à formação de fases líquidas de composição eutética que aumentam a coesão entre os grãos das fases sólidas presentes, após o seu arrefecimento e solidificação. Estas reações são, normalmente, lentas e a sua extensão depende do grau de homogeneização que se atingir no processamento da pasta, da granulometria dos materiais constituintes, da temperatura e do tempo de cozedura [1].

A faiança produzida na unidade de Aradas da Fábrica Vista Alegre é um produto cerâmico vidrado, poroso, fabricado pelo processo de bicozedura, com resistência mecânica de aproximadamente 350 kgf/cm<sup>2</sup> e absorção de água de aproximadamente 10%. Ambas as cozeduras são realizadas em forno túnel de vagonetas, aquecidos a gás natural e com atmosfera oxidante. Na primeira cozedura (chacotagem), realizada a cerca de 1150 °C, obtém-se um produto (chacote) cujas características (porosidade, cor, resistência mecânica e microestrutura) são as definitivas do corpo cerâmico. Na segunda (cozedura do vidrado), realizada a 1050 °C, ocorre a fusão do vidrado aplicado na superfície da peça chacotada, tornando-a impermeável (qualidade funcional) e mais atraente (qualidade estética).

### **1.3. Processo de produção de produtos em faiança**

#### **1.3.1. Produção do suporte cerâmico**

As matérias-primas utilizadas na produção de pasta de faiança são argilas, caulinos, calcite, feldspato e areia. Os materiais duros (calcite, feldspato e areia) são moídos em moinhos de bolas e as matérias-primas plásticas, caulinos e argilas, são diluídas em água em turbo-diluidores.

Após moagem dos duros e diluição dos argilosos, as suspensões são peneiradas, misturadas no tanque de homogeneização e filtro-prensadas para retirar a água excedente, obtendo-se uma pasta com um teor em humidade entre 20% e 24%. De seguida, esta pasta é extrudida sob a forma de cilindros, colocada em paletes e embalada de forma a manter a humidade até ser consumida nos processos de conformação por contramoldagem.

Para preparação de barbotina, a pasta filtro-prensada é diluída em água onde são adicionados desfloculantes para acerto das condições reológicas. A barbotina tem um teor em humidade que pode variar entre 30% e 40%.

Na conformação de peças de faiança, as tecnologias mais comuns são a contramoldagem Roller, a prensagem RAM e o enchimento tradicional (baixa pressão). Na contramoldagem Roller, são produzidas peças com um eixo de simetria axial através da compressão de pasta plástica por um contramolde metálico contra um molde de gesso. A prensagem RAM é utilizada na conformação de peças sem eixo de simetria axial, como por exemplo travessas. Este processo utiliza pasta plástica que, ao ser prensada entre duas partes de um molde de gesso, adquire a forma deste. O enchimento tradicional é indicado para a produção de peças de geometria mais irregular, como por exemplo bules e terrinas, sendo utilizada barbotina para encher os moldes de gesso que, por sucção da água da barbotina em contacto com o gesso, dá forma à peça. As asas, das chávenas e canecas, são também conformadas por enchimento tradicional em moldes de gesso e posteriormente coladas ao corpo da peça conformado por Roller. Para a operação de colagem das asas utiliza-se cola composta maioritariamente por barbotina onde se adicionou floculante para aumentar a viscosidade e assim facilitar a aderência da asa ao corpo.

Após conformação, as peças são submetidas à operação de acabamento, que é feita por esponjamento com água, seguindo para a operação de secagem.

A faiança tradicional é feita por bicozedura sendo a primeira cozedura, a do chacote, feita em atmosfera oxidante a uma temperatura que pode variar entre 950 °C e 1250 °C. Uma das temperaturas mais importante da curva de cozedura do chacote é a da transformação do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$ , que ocorre a 573 °C com variação significativa de volume. No arrefecimento deve ser garantido um patamar a esta temperatura para garantir homogeneidade de temperatura nas peças e, assim, evitar tensões que poderiam levar à sua rotura.

### 1.3.2. Produção do vidrado

Os vidrados cerâmicos para faiança são compostos maioritariamente por fritas moídas, às quais é adicionado um material plástico (caulino ou argila) como agente suspensor. As fritas são compostas por óxidos, sendo os mais comuns  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .

Na seleção de fritas para vidrados cerâmicos, os principais critérios são o coeficiente de dilatação, que deve ser inferior à do corpo cerâmico, a sua solubilidade, que deve ser desprezável, a fusibilidade, que deve ser adequada ao ciclo de queima do corpo cerâmico, apresentar uma ampla gama de temperatura de trabalho e o menor custo económico possível. Para ajuste das condições reológicas dos vidrados, são utilizados vários aditivos, como desfloculantes, colas (CMC - Carborxi-Metil Celulose de sódio) e suspensores [2, 3].

No processo de produção de faiança, um dos aspetos mais críticos relaciona-se com o acordo dilatométrico entre a pasta e o vidrado de recobrimento: o coeficiente de dilatação da pasta deve ser sempre superior ao do vidrado, de modo a permitir que este fique submetido a um estado de compressão durante o arrefecimento, evitando-se, deste modo, o defeito de *fendilhamento*. Porém, a diferença entre os coeficientes da pasta e do vidrado não deve ser excessiva, dado que uma compressão demasiado elevada do vidrado poderá causar a sua fratura e separação do suporte, dando origem ao defeito de *descasque*. O *fendilhamento* e o *descasque* são defeitos que põem em causa a qualidade funcional e estética dos produtos: as superfícies deixam de ser impermeáveis (caso dos contentores de líquidos) e, nos bordos das fissuras do vidrado ou nas zonas descobertas, ocorre a acumulação de gorduras e outras sujidades, o que pode originar o desenvolvimento de bactérias e bolores, prejudiciais à higiene e à saúde dos utilizadores.

Por esta razão, o vidrado deve cobrir o mais possível o suporte cerâmico, de forma a evitar a absorção de água pelas zonas descobertas do chacote poroso. Através das áreas não vidradas das peças (como, por exemplo, os fretes), ocorrerá a absorção de água líquida e de



vapor de água, durante a utilização ou exposição ao ar húmido, podendo daí resultar a expansão do suporte durante a utilização devido a fenómenos de hidratação de silicatos e aluminossilicatos de metais alcalino-terrosos ou pelos gradientes de temperatura que se estabelecem entre a superfície vidrada e o suporte cerâmico. Estes fenómenos, a que estão associadas variações dimensionais do suporte ou do vidrado, podem dar origem ao *fendilhamento* em serviço deste último (*fendilhamento tardio*). Convém referir que o adjetivo *tardio* é aqui usado no sentido de que é posterior à produção do objeto cerâmico, podendo surgir logo nos primeiros tempos depois da sua produção, ou mesmo alguns anos depois.

#### **1.3.2.1. Fritagem**

A fritagem é um processo de produção para obtenção de um produto vítreo a partir do arrefecimento rápido do material fundido em água. O processo de fritagem torna os materiais insolúveis (ou menos solúveis), reduz a libertação de gases, melhora o desenvolvimento de cores e aumenta a fusibilidade do vidrado.

O teor em impurezas das matérias-primas utilizadas na produção das fritas é um fator muito importante a ter em conta no momento da sua seleção. Neste sentido, os produtos preparados quimicamente têm a grande vantagem de apresentar, além de uma pureza mais elevada, uma maior constância de composição do que as matérias-primas naturais. A maior desvantagem é o preço, que poderá ser bastante superior.

As matérias-primas utilizadas no fabrico de vidrados podem classificar-se segundo a função que desempenham no vidrado, em três grupos: formadores de rede, fundentes e estabilizadores de rede. As matérias-primas formadoras de rede são as que constituem o esqueleto estrutural do vidrado (e portanto as que conferem as suas características principais) sendo os mais comuns o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Os fundentes reduzem a temperatura de fusão da mistura, sendo os óxidos alcalinos os que melhor desempenham esta função. A adição de fundentes está no entanto limitada pela estabilidade do vidrado. A incorporação de óxidos fundentes na rede vítrea faz com que sejam quebradas ligações Si-O-Si. A coesão do retículo vítreo é enfraquecida provocando o deterioramento das características do vidrado como sejam a diminuição da viscosidade, aumento do coeficiente de dilatação, decréscimo da resistência mecânica e menor estabilidade química. A adição de estabilizadores de rede ao vidrado tem como objetivo compensar o efeito negativo produzido pela incorporação de iões alcalinos utilizados como fundentes. O estabilizador de rede mais comum é a alumina.

Na produção de uma frita, cada matéria-prima é retirada do seu silo de armazenagem e pesada numa tremonha, onde são adicionados todos os componentes. O lote é transferido para um misturador e, em seguida, para um transportador pneumático até ao silo de alimentação do forno. O lote é transferido para o forno por um sem-fim a uma velocidade fixa. Esta velocidade regula o tempo de fusão ou de permanência da frita no forno. O material fundido é arrefecido bruscamente em água, o que provoca tensões no material solidificado, tornando-o quebradiço, característica que facilita a sua posterior moagem. A solidificação das fritas, feita pelo arrefecimento rápido da massa fundida provoca um aumento rápido da viscosidade e, consequentemente, a solidificação no estado amorfo. Quando a viscosidade é suficientemente alta, os elementos são forçados a assumir uma organização segundo uma rede tridimensional desordenada a longa distância [4].

#### **1.3.2.2. Produção de corantes**

Os corantes usados na indústria cerâmica para corar os vidrados são materiais obtidos por reações entre óxidos metálicos ou sais e agentes mineralizadores, tais como halogenetos de metais alcalinos, boratos e carbonatos, reações essas que ocorrem a temperaturas entre 800 °C e 1400 °C. Os pigmentos assim obtidos permanecem inalterados no vidro durante a cozedura, o que permite obter uma ampla e estável variedade de tons.

O ciclo de produção tem início na seleção e controlo de matérias-primas, dosagem dos componentes e adição de mineralizadores. A pureza dos materiais selecionados constitui um aspeto importante, porque a presença de impurezas pode afetar a cor. O tamanho de partícula é também um fator a ter em conta na seleção de matérias-primas, porque determina em grande parte a cinética das reações que levam à síntese do pigmento.

Segue-se a mistura dos componentes por processo húmido ou seco. Nesta fase, pretende-se melhorar o contato entre os diferentes materiais, para formar uma mistura homogénea, a fim de auxiliar a reação dos componentes durante a calcinação. Depois da mistura, é feita a calcinação que poderá ocorrer em fornos de câmara ou fornos rotativos.

Após a calcinação, segue-se a moagem, que pode ser realizada a húmido ou a seco. Esta operação desempenha um papel muito importante, porque o comportamento ótico destes materiais é influenciado pelo tamanho e distribuição granulométrica. Para garantir a estabilidade das cores, os pigmentos para uso cerâmico não devem apresentar partículas de diâmetro inferior a 2 µm [5], porque podem dissolver-se no vidro fundido. Simultaneamente, um elevado brilho e a máxima intensidade da cor no vidro requerem partículas de pigmento finas.

Após a moagem, alguns pigmentos devem ser lavados com água ou com uma solução ácida para eliminar os sais, ou elementos não ligados na estrutura e derivados de mineralizadores utilizados para facilitar a síntese dos pigmentos, como por exemplo fluoretos, cloretos e sulfatos. A presença destes sais pode alterar o comportamento reológico dos vidrados ou causar defeitos como bolhas, poros e eflorescências [5].

#### **1.3.2.3. Aditivos**

Na preparação dos vidrados utilizam-se aditivos para controlar as características reológicas da suspensão, por forma a garantir as melhores condições de aplicação e a uniformidade da camada de vidro aplicado sobre as peças. Os aditivos mais utilizados são desfloculantes (sendo os mais comuns o tripolifosfato de sódio e o hexametáfosfato de sódio) e colas (sendo o CMC o mais comum). O CMC é um polímero linear, onde o grupo carboxilo tem a função de tornar o produto solúvel em água. Durante a cozedura do vidro, o CMC decompõe-se a temperatura inferior a 150 °C, deixando uma percentagem de cinza sódica inferior a 15% [2]. Estes aditivos têm a função de ajustar a viscosidade da suspensão de vidro e melhorar a ligação entre o vidro cru e o corpo cerâmico, a resistência mecânica em cru do vidro e o estiramento da camada de vidro, promovendo uma melhor uniformidade de camada e, conseqüentemente, uma maior uniformidade de cor do vidro.

#### **1.3.2.4. Mistura**

Os vidrados base para faiança são preparados por moagem de fritas em moinho de bolas às quais se adiciona água e caulino como agente suspensor.

Para preparar os vidrados compostos para a produção, os vidrados base são misturados com os aditivos em agitadores rápidos. Para obter vidrados corados são também adicionados corantes. O acerto das condições reológicas do vidro é feito de acordo com o processo de vidragem a que se destina, o tamanho e a geometria das peças a vidrar.

#### **1.3.2.5. Água**

Uma matéria-prima muito importante, e muitas vezes excluída de monitorização, é a água do processo. Normalmente a indústria utiliza água que capta do lençol freático, utilizando poços próximos da unidade de produção. Esta água possui frequentemente uma grande variedade de cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  que poderão afetar a reologia, a cozedura e as características finais da peça cerâmica [6].

### 1.3.3. Vidragem

As técnicas de aplicação de vidrado mais comuns em produção de faiança são a vidragem por imersão ou mergulho e por pulverização com pistola.

Na vidragem por mergulho, a peça é imersa numa suspensão de vidrado, cujas características reológicas são controladas, de forma a garantir a formação de uma camada uniforme de vidrado na superfície da peça, através de um processo da absorção pelo chacote poroso. A densidade e a viscosidade ótimas de trabalho de cada vidrado dependem do tempo de imersão e da percentagem e velocidade de absorção de água do chacote. Uma reologia não adequada do vidrado pode provocar defeitos, como por exemplo pingos, que afetam a homogeneidade da cor dos vidrados coloridos.

Na vidragem com pistola, a suspensão de vidrado é pulverizada sobre a peça em rotação. A espessura da camada de vidrado depende do caudal de vidro que alimenta a pistola, das características reológicas do vidrado (densidade e viscosidade), da percentagem de absorção de água do chacote e das condições de pulverização (caudal de vidrado e velocidade de rotação da peça).

A espessura da camada de vidrado sobre a peça deve ser uniforme, pelo que é importante que o vidrado tenha as características mais indicadas para as condições de vidragem utilizadas [7].

### 1.3.4. Cozedura do vidrado

A cozedura das peças após vidragem é realizada em atmosfera oxidante utilizando um forno túnel ou um forno intermitente, a uma temperatura entre 950 °C e 1050 °C. Esta temperatura é inferior à utilizada na cozedura do chacote, de forma a garantir-se uma reduzida reatividade entre os componentes do chacote e, consequentemente, uma reduzida libertação de gases pelo suporte cerâmico durante a cozedura do vidrado, o que poderia ter como consequência defeitos do vidrado como, por exemplo, *vidro picado*.

Uma das temperaturas mais importante da curva de cozedura de vidrado na faiança é a de transformação do quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$  a 573 °C, com variação significativa de volume. Se o arrefecimento a esta temperatura for demasiado rápido, podem gerar-se tensões que poderão levar à rutura das peças. Para evitar este fenómeno deve ser garantido um arrefecimento lento das peças na zona próxima de 573 °C.

Para obter boas características do produto final, o vidrado deve permanecer ligeiramente em compressão, o que será assegurado se o coeficiente de dilatação do vidrado for inferior ao do suporte [8].

### **1.3.5. Decoração**

A técnica de decoração mais comum na faiança é por aplicação de decalque e posterior cozedura. Este processo pode ser feito manualmente ou utilizando uma máquina de transferência térmica, em que o decalque aquecido é transferido por uma peça em silicone para a superfície da peça cerâmica previamente aquecida. Esta última técnica de aplicação de decalque só pode ser utilizada em peças de geometria regular como pratos, pires e canecas de parede regular.

### **1.3.6. Cozedura da decoração**

A cozedura de decoração é feita em forno túnel ou em forno intermitente em atmosfera oxidante e a uma temperatura entre 750 °C e 900 °C, para decoração *onglaze* (decalque por cima do vidrado), ou entre 1000 °C e 1050 °C, para decorações *inglaze* (decalque incorporado no vidrado). Para evitar a concentração de tensões e eventual rutura do material é necessário garantir velocidades de aquecimento e de arrefecimento lentas quando é atingida a temperatura de transformação do quartzo.

### **1.3.7. Características do produto final**

O aspeto visual é a primeira característica que se percebe nas peças. Por isso é muito importante que a sua superfície seja uniforme, quer em termos de cor e brilho quer na ausência de irregularidades de superfície, como picos no vidrado, bolhas ou descontinuidades no vidrado. Estas características são particularmente importantes nas peças de faiança com cores vivas, onde as heterogeneidades das características óticas do vidrado são mais visíveis.

Os artigos de faiança para uso doméstico estão sujeitos à legislação em vigor para artigos destinados a entrar em contacto com alimentos, aos quais se aplica o Decreto-Lei DL 190/2007 que, juntamente com a diretiva 84/500/CE, determinam os limites para a libertação de chumbo e cádmio por este tipo de produtos. Com efeito, uma das características mais

importantes do produto final é que seja praticamente isenta de chumbo e cádmio, pelo que é necessário garantir este parâmetro antes das peças serem comercializadas. Isto é assegurado através da realização de ensaios, em que o artigo é preenchido com uma solução de ácido acético durante 24 horas, findas as quais se determina a concentração de chumbo e de cádmio em solução. O ácido acético ataca quimicamente o vidrado, libertando para a solução os elementos correspondentes à parte dissolvida, entre os quais o chumbo e o cádmio.

A resistência das peças ao *fendilhamento*, determinada num ensaio em autoclave, é outro ensaio muito importante nos artigos de faiança, pois permite prever o comportamento das peças relativamente ao defeito de *fendilhamento tardio*. Este ensaio consiste em submeter as peças a uma temperatura de  $159 \pm 1$  °C, numa atmosfera saturada de vapor de água à pressão de  $500 \pm 20$  kPa, o que corresponde ao equilíbrio da água líquida com o seu vapor. As peças são mantidas nestas condições durante 2 horas. A quantidade de ciclos a que as peças resistem fornece informação sobre o comportamento da peça em serviço, no que diz respeito ao *fendilhamento tardio*.

A resistência ao ataque químico pelos detergentes é outra característica importante, uma vez que as peças devem ser lavadas na máquina de lavar louça sem que as cores do vidrado ou das decorações sofram alterações visíveis. A norma EN 12875 estabelece procedimentos para o teste de avaliação da resistência aos detergentes dos artigos em faiança. As peças devem resistir ao teste, sem alteração das cores ou do brilho do vidrado e da decoração.

Os artigos em faiança devem ter resistência ao choque térmico suficiente para que, quando em contacto com alimentos quentes, não se danifiquem. A norma EN 1183 estabelece procedimentos para a realização do teste de choque térmico a este tipo de produtos e para determinação do diferencial de temperatura que o artigo poderá suportar.

As peças de faiança podem ser utilizadas em fornos de microondas, estando definidos, na norma EN 15284, procedimentos para determinação da resistência à ação das microondas.

Deve também ser garantida a resistência à abrasão dos vidrados para que a sua superfície não se deteriore com a utilização. É possível caracterizar a resistência do vidrado à abrasão medindo a perda de peso que uma peça vidrada sofre quando é submetida a um teste em que se deixa cair sobre a peça uma determinada quantidade de areia. A areia ao cair sobre a peça provoca desgaste devido à abrasão, o que se pode quantificar, pesando a peça antes e depois do teste.

A resistência ao risco e *metal-marking* é outra característica importante, pois as peças devem resistir ao uso de talheres sem que estes risquem ou marquem as superfícies vidradas.

Esta característica é avaliada através do registo da marca provocada pela passagem de uma peça metálica (geralmente uma faca) pela superfície da amostra.

## **1.4. A produção de faiança na Vista Alegre**

### **1.4.1. Suporte cerâmico**

A pasta plástica utilizada da unidade de faiança da VA é fornecida por uma empresa externa, sendo recebida sob a forma de rolos extrudidos, com 16 cm de diâmetro, 40 cm de comprimento e cerca de 22% de humidade.

As matérias-primas que entram na sua composição são argila, caulino, areia de sílica, calcite, feldspato e talco. A função do talco é fornecer óxido de magnésio, o qual contribui para a formação da fase líquida necessária para densificar o sistema de partículas sólidas da pasta. A água utilizada é retirada de um furo no solo junto à fábrica, e será identificada neste trabalho por água industrial.

A barbotina é produzida internamente por reciclagem de aparas de pasta plástica, as quais são diluídas e misturadas com caulino num diluidor. É utilizada água industrial na preparação da barbotina e desfloculantes para acerto da reologia. Após esta etapa, a barbotina é peneirada e transferida para o tanque de homogeneização com agitação lenta, a partir do qual se alimenta a produção.

De acordo com a geometria da peça pretendida é utilizada uma das seguintes tecnologias de conformação:

- Conformação por Roller, para peças com simetria axial (por exemplo pratos, pires, saladeiras). Nas linhas de produção dos pratos e pires estão colocados secadores em linha com as máquinas de conformação, onde é feita uma secagem das peças com ar quente a cerca de 50 °C. Nestes secadores, o ar quente provém da recuperação de ar dos fornos e da combustão de gás natural (GN) num queimador. As peças passam para a etapa de acabamento, com humidade entre 10-15% (dependendo das dimensões da peça).
- Conformação por prensagem RAM, para peças com geometria irregular (por exemplo travessas). As peças seguem para a fase seguinte com aproximadamente 21% de

humidade, sendo colocadas num transportador aéreo, onde secam por exposição ao ar nas condições de temperatura e humidade existentes no interior das instalações fabris.

- Conformação por enchimento de barbotina, utilizada para as peças de geometria irregular (por exemplo bules e terrinas). As peças passam à fase seguinte com aproximadamente 18% de humidade, sendo colocadas num transportador aéreo onde secam por convecção.

Após conformação, as peças são submetidas à operação de acabamento, onde são esponjadas, sendo utilizada água industrial para esta operação. Os pratos e pires acabados são empilhados em conjuntos de 8 a 15 peças, dependendo da sua altura (figura 1).



**Figura 1 - Pratos empilhados após acabamento.**

Após a operação de acabamento, as peças são colocadas no transportador aéreo onde secam por convecção (figura 2). Dependendo das prioridades do planeamento de produção, a permanência das peças no transportador aéreo pode variar entre algumas horas e vários dias.





**Figura 2 - Peças no transportador aéreo onde secam por convecção.**

Antes da cozedura, as peças são colocadas em vagonetas (figura 3).



**Figura 3 - Vagoneta carregada pronta a entrar no forno de chacote.**

Antes da entrada no forno de chacote, as peças passam num secador túnel contínuo, alimentado com o ar quente que provém da recuperação de calor dos fornos e ar quente de um gerador alimentado com GN. A temperatura máxima de funcionamento deste secador é de 120 °C. Após passagem no secador, as peças entram no forno de chacota, com um teor máximo em humidade de 5%.

A chacotagem das peças é feita em forno túnel de vagonetas alimentado com GN, em atmosfera oxidante, com um ciclo frio-frio de aproximadamente 20 horas e temperatura máxima de 1135 °C. As peças chacotadas apresentam aproximadamente 18% de absorção de água e 350 kgf/cm<sup>2</sup> de resistência mecânica e são armazenadas em contentores por um período que poderá variar entre algumas horas até vários meses.

### **1.4.2. Vidrados**

Os vidrados base (transparente e branco opaco) são adquiridos a uma empresa externa e recebidos sob a forma de papa (vidrado em suspensão). O intervalo de tempo que decorre entre a produção do vidrado pelo fornecedor e o consumo interno na fábrica é, habitualmente, de uma a quatro semanas. Estes vidrados são compostos por frita moída e caulino. As fritas são produzidas em Espanha e as papas em duas unidades industriais em Portugal, uma localizada em Aveiro e a outra em Anadia.

Na preparação dos vidrados para produção, são utilizados vidrados base transparente e opaco, corantes e aditivos. Os aditivos utilizados são o P 9 e o C 10, que são polímeros derivados da celulose e que formam um gel em contacto com a água. A sua incorporação nos vidrados promove melhor aderência do vidrado ao suporte, regulam a velocidade de secagem da camada de vidrado aplicado sobre a peça e aumentam a resistência mecânica e à abrasão da camada de vidrado. Os corantes cerâmicos usados nas composições dos vidrados coloridos são recebidos sob a forma de pó seco e produzidos maioritariamente em Itália e Espanha por empresas externas.

A preparação dos vidrados para produção é feita por mistura, em agitador rápido, dos vidrados em papa com os corantes e aditivos definidos para cada cor de vidrado. Os vidrados são compostos por 90% a 99% de vidrados base (transparente e opaco) e por 1% a 10% de corantes. Os aditivos são incorporados diluídos em água, em percentagem entre 0,1% a 0,3% de aditivo, relativamente aos sólidos secos da suspensão. O acerto da densidade é feito por adição de água industrial e varia entre 1,550 kg/l e 1,650 kg/l. Os vidrados são peneirados e seguem para produção em tinas plásticas.

Para alimentar as máquinas de vidrar, são preparados lotes de 500 ou 800 kg de vidrado, dependendo das necessidades de produção. Se o vidrado não for consumido na sua totalidade, o que normalmente acontece, é guardado o excedente, para ser utilizado na produção seguinte, que pode ocorrer vários meses após a preparação do vidrado.

#### **1.4.2.1. Vidragem**

As peças ocas, como as canecas, bules ou terrinas, são submetidas a uma primeira operação de vidragem por imersão, garantindo assim que toda a superfície da peça é recoberta por vidrado. Posteriormente, é feita a operação de vidragem pistola, para correção de alguns defeitos típicos da vidragem por imersão como, por exemplo, a heterogeneidade da espessura da camada de vidrado, que provoca diferenças de cor na peça cozida. As peças planas, como pratos, pires travessas, ou peças ocas sem asa, como tigelas e saladeiras, são vidradas apenas por pulverização.

Após vidragem, os pratos e os pires são armazenados em contentores, em pilhas de 5 peças, sendo colocada uma esponja entre cada peça para evitar danos no vidrado do prato inferior causados pelo frete do prato superior (figura 4). Os contentores de louça vidrada são armazenados em parque aberto até à sua enfora como se mostra na figura 5. Nesta fase, as peças secam por convecção durante o tempo de armazenamento, que poderá variar entre algumas horas até 6 dias. O tempo de armazenagem das peças vidradas depende das necessidades refletidas no planeamento de produção e do facto da linha de vidragem laborar em horário de 5 dias por semana, 8 horas por dia, enquanto que os fornos trabalham em contínuo, 24 horas por dia, 7 dias por semana. A alimentação dos fornos durante o fim de semana é feita com as peças acumuladas durante os 5 dias de vidragem semanais.



**Figura 4 - Peças vidradas armazenadas antes da cozedura do vidrado.**



**Figura 5 - Louça em parque antes da cozedura de vidrado.**

#### **1.4.2.2. Cozedura do vidrado**

A cozedura do vidrado é feita à temperatura máxima de 1050 °C em forno túnel de vagonetas (figura 6), com atmosfera oxidante e GN como combustível,.



**Figura 6 - Peças na vagona do forno de vidrado.**

#### **1.4.3. Escolha e embalagem**

Após cozedura do vidrado as peças são submetidas à operação de escolha em que, seguindo os critérios internos estabelecidos, são retiradas as peças defeituosas para refugo. As peças de primeira qualidade seguem para a operação de embalagem e expedição.



#### **1.4.4. Controlo de qualidade**

Todas as atividades de controlo de qualidade realizadas no processo produtivo de faiança da unidade de Aradas da VA estão definidas em planos da qualidade (PLQ), onde estão previstos os ensaios a realizar em cada fase do processo, a sua periodicidade, as responsabilidades de execução e aprovação, as ações a tomar face a desvios e os documentos de referência (fichas de registo, especificações, etc.). As atividades de controlo de qualidade são executadas de acordo com os planos definidos para cada ponto do processo: receção de materiais, curso de fabrico e produto final.

Para cada material e equipamento produtivo relevantes, existe uma especificação da qualidade (EQ), onde estão definidos intervalos de aceitação para cada característica. Para as características mais difíceis de quantificar, como por exemplo defeitos visuais nas peças ou tonalidade dos vidrados e corantes, estão definidos padrões físicos. Os intervalos de aceitação, para cada característica de cada material ou equipamento, são definidos com base num histórico de valores, para os quais os resultados de produção obtidos nesse intervalo de tempo, são considerados bons. O resultado de controlo de qualidade da característica ou parâmetro em causa é comparado com o definido na EQ procedendo-se, seguidamente, de acordo com o definido no PLQ.

##### **1.4.4.1. Receção de matérias-primas**

Todas as cargas de matérias-primas recebidas são controladas no laboratório e, de acordo com o resultado do controlo de qualidade, são aprovadas para consumo ou rejeitadas.

As características da pasta em cru, como a dureza, plasticidade e humidade são importantes para a boa trabalhabilidade da pasta no processo de conformação. O controlo da retração durante a secagem permite antever o comportamento das peças na secagem e a retração durante a cozedura permite antever o seu comportamento na cozedura do chacote. O controlo da retração total da pasta permite garantir constância das dimensões do produto final. O controlo da resistência mecânica tem por finalidade prevenir quebras das peças por manuseamento em serviço.

As suspensões de vidrados base são controladas, avaliando-se as suas características reológicas, óticas e comportamento na cozedura. O controlo das características reológicas dos vidrados é importante para o posterior controlo do processo de vidragem. É também controlado o aspeto da superfície vidrada após cozedura, por comparação com um padrão (brilho, transparência, defeitos de superfície, etc.). A medição do coeficiente médio de

dilatação entre 20 °C e 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C, previne os problemas relacionados com o eventual desacordo pasta-vidro.

No controlo de receção dos corantes é avaliada a tonalidade em cozido por comparação com padrão. Qualquer diferença na cor que seja visível a olho nu tem implicações na qualidade do produto final.

#### **1.4.4.2. Processo de fabrico**

No processo de preparação da barbotina são controladas as características reológicas e outras características físicas, as mesmas já referidas para o controlo da pasta plástica.

Em todas as tecnologias de conformação utilizadas é controlada a espessura das peças em diferentes pontos do seu perfil. Após extração do molde, é feita a inspeção visual a todas as peças, rejeitando-se as que tiverem defeitos irreversíveis. O principal motivo de rejeição neste ponto do processo são as fissuras de secagem. Nas peças com asa, é feito o controlo da percentagem de humidade da asa e do corpo, no momento da colagem, por forma a garantir uma melhor aderência entre as duas partes. Após secagem, e antes da sua entrada no forno de chacote, é efetuado o controlo da percentagem de humidade das peças.

As curvas de cozedura dos fornos são controladas através de termopares colocados ao longo dos fornos. A medição da percentagem de absorção de água de peças chacotadas, conjuntamente com as temperaturas de anel e os registos dos valores das temperaturas medidas pelos termopares do forno de chacote, são determinantes para a tomada de ações corretivas sobre a curva de cozedura.

Após a primeira cozedura, todas as peças são inspecionadas visualmente, sendo rejeitadas as peças com defeitos. Nesta fase do processo, o principal motivo de rejeição são fissuras geradas na cozedura.

Na preparação dos vidrados, faz-se o controlo reológico de todos os lotes preparados, sendo também avaliada a cor após cozedura por comparação com padrão. No processo de vidragem, é controlado o peso de vidro aplicado sobre a peça e a uniformidade da camada depositada. Nesta fase do processo, o principal motivo de rejeição é o “vidro escorrido”. Trata-se de heterogeneidade na camada de vidro na peça, devido a escorrimento do mesmo para zonas inferiores da peça, durante o processo de vidragem.

#### 1.4.4.3. Produto final

O produto final é submetido a um conjunto de ensaios que permitem garantir as características técnicas definidas e apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1 - Características do produto faiança da unidade de Aradas da VA.**

Características técnicas	Critério
Teores de chumbo e cádmio DL 190/2007 Diretiva 84/500/CE	O legislado
Resistência mecânica à flexão	$\geq 320 \text{ kgf/cm}^2$
Resistência ao fendilhado em autoclave (ciclos de 2h com 1h à $P_{\text{máx}} = 4 \text{ bar}$ )	$\geq 3$ ciclos
Resistência à abrasão (queda de 3 kg de SiC)	Máximo de perda de peso $\leq 30 \text{ mg}$
Absorção de água	$\leq 10\%$
Comportamento em serviço	Critério
Resistência aos detergentes Norma (EN 12 875)	Grau $\leq 1$ (ligeira perda de brilho ou cor)
Resistência ao "metal marking" (após 12 passagens com faca)	Resistir sem alterações visíveis
Resistência ao choque térmico Norma (EN 1183)	$\Delta T \text{ a } 50\% > 130 \text{ }^\circ\text{C}$
Resistência ao microondas (para aquecimento) Norma (EN 15284)	$\geq 15 \text{ min a } 1000 \text{ W}$

Após cozedura do vidrado, todas as peças são inspecionadas visualmente (escolha final) sendo rejeitadas as que apresentarem defeitos. Nesta fase do processo, um dos principais motivos de rejeição é o defeito *refervido*.

Este defeito caracteriza-se pelo aparecimento de bolhas abertas ou fechadas, geralmente localizadas nos bordos das peças, e nos vidrados corados também por alteração da tonalidade nessas áreas (figuras 7 e 8).



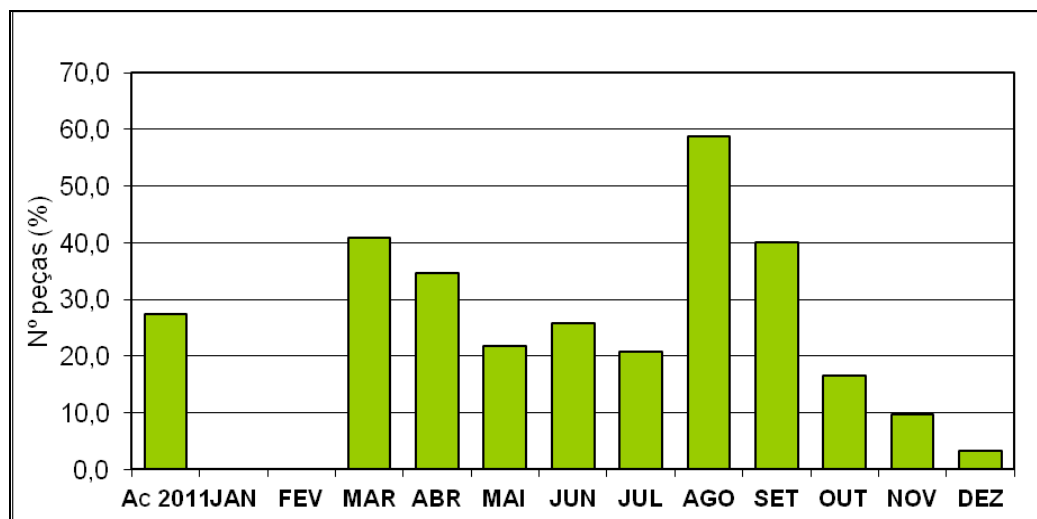
**Figura 7 - Caneca com defeito refervido (alteração de cor do vidrado).**



**Figura 8 - Prato com defeito refervido (bolhas) no bordo.**

No ano de 2011, 27% do total de peças rejeitadas apresentavam o defeito *refervido* (relativamente ao total de peças rejeitadas na operação de escolha final). Trata-se de um defeito sazonal, que aparece com maior incidência durante os meses mais quentes e secos do ano. De facto, em Agosto de 2011, 59% das peças rejeitadas foram-no devido à presença de vidrado *refervido* e durante os meses de Janeiro e Fevereiro esteve completamente ausente, como se pode verificar na figura 9. O valor das peças rejeitadas durante o ano de 2011 devido a este defeito representou, aproximadamente, 60.000 €.





**Figura 9 - Evolução da percentagem do defeito *refervido* no total das peças de refugo na escolha final da unidade de Aradas da VA durante o ano de 2011. Ac 2011 - Valor de 2011.**

### 1.4.5. Provável origem do defeito “refervido”

O defeito *refervido* é frequentemente atribuído à presença de sais solúveis. Os produtos argilosos, tratados a baixas temperaturas de cozedura, poderão conter quantidades significativas de sais solúveis, com origem nas matérias-primas, na água de processamento ou suspensões dos vidrados. Estes sais acabam por ascender à superfície das peças cerâmicas, arrastados pelo movimento da água durante os processos de secagem a que os produtos são submetidos. No caso das peças chacoalhadas, a água da suspensão de vidrado é absorvida pelo suporte, arrastando consigo os sais solúveis presentes na suspensão e dissolvendo os que se encontram retidos no interior do suporte cerâmico. É durante o processo de eliminação desta água durante a secagem do vidrado que se poderão formar os depósitos superficiais de sais solúveis, os quais originam o defeito no produto final [9].

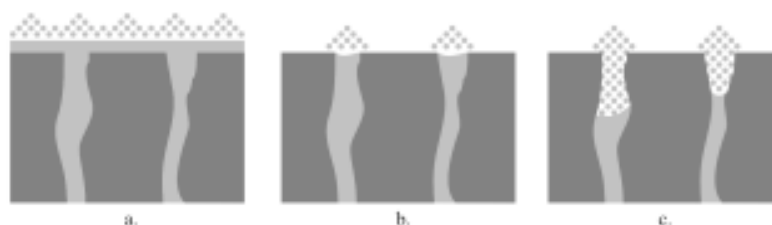
Quase todos os materiais argilosos crus contêm sais solúveis. Quando um pedaço de argila húmida é submetido a uma operação de secagem, a migração da água para a superfície onde ocorre a sua evaporação arrasta consigo os sais nela dissolvidos (principalmente cloretos e sulfatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos), os quais originam depósitos superficiais. Se estes pedaços secos forem submetidos a uma operação de cozedura, as superfícies correspondentes aos depósitos salinos na argila seca apresentam-se com uma cor diferente. Estas diferenças de cor são evidentes em produtos vermelhos e ténues, ou mesmo impercetíveis, nos produtos brancos ou cremes. Se a temperatura for suficiente, os sais

depositados na superfície podem funcionar como fundentes, originando áreas de menor porosidade, ou mesmo vitrificadas [9, 10].

No caso de cerâmicos vidrados, os sais solúveis são depositados principalmente sobre as zonas de secagem preferencial das peças. Se a sua quantidade for suficientemente elevada, eles podem alterar a composição local do vidrado, causando modificações na sua cor e fusibilidade [12].

A formação de depósitos de sais à superfície das peças é afetada pelas condições de secagem (temperatura, humidade relativa e velocidade de circulação do ar de secagem) sendo mais intensa para temperatura ambiente mais alta e humidade relativa mais baixa.

Para que os sais sejam transportados até à superfície das peças durante a secagem é necessário que exista continuidade dos poros. A pasta passa por diferentes fases durante a secagem. Na primeira fase, a eliminação da água faz com que as partículas da pasta, primeiro separadas por películas de água, fiquem gradualmente mais próximas entre si, até que estabeleçam o contacto mútuo. Nessa etapa de secagem a pasta retrai proporcionalmente à quantidade de água eliminada. Após o fim da retração, a água eliminada corresponde essencialmente ao esvaziamento da rede de poros. Durante esta fase de secagem a água já não se evapora na superfície da peça, mas sim no interior dos poros (figura 10) não contribuindo mais para transportar sais até à superfície [9].



**Figura 10 - Evaporação de água de uma pasta plástica. a) Evaporação de água na película líquida superficial; b) evaporação na boca dos poros; c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície [9].**

A quantidade total de água eliminada de uma pasta pode dividir-se em duas partes: uma que transporta sais até à superfície, porque chega até ela no estado líquido, e outra que não transporta sais até à superfície, porque se evapora no interior dos poros da pasta e chega à superfície no estado de vapor. Quando aumenta a quantidade de água na pasta, aumenta também a fração de água capaz de transportar sais até à superfície e, portanto, aumenta a quantidade de sais arrastados.

Outras condições do processo poderão também influenciar o aparecimento do defeito, como seja a temperatura de cozedura: quanto mais elevada for a temperatura de cozedura,

menor será a porosidade aberta do suporte e melhor será a maturação química do suporte. O aumento do ciclo de cozedura permite também um maior tempo de maturação do corpo cerâmico. A granulometria do pó poderá também influenciar o aparecimento do defeito: quanto maior for o grau de moagem das matérias-primas que introduzem os sais na pasta, mais facilmente estes se decompõem durante a cozedura, ao mesmo tempo aumenta a reatividade entre os materiais da pasta, obtendo-se mais facilmente compostos insolúveis [11].

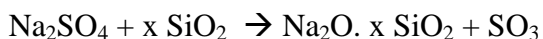
No processo de bicozedura, a deposição de sais em zonas preferenciais de secagem das peças e a consequente alteração da composição local da camada de vidro pode ser particularmente intensa. A água absorvida pela peça cerâmica durante o processo de vidragem transporta durante a secagem qualquer depósito de sais que podem estar presentes no chacote podendo conduzir a alterações locais da composição do vidrado.

A decomposição dos sais durante a cozedura do vidrado pode ocorrer com emissão de gás, que por sua vez leva à formação de bolhas de superfície e crateras [12]. Em particular, o sulfato de cálcio é um sal solúvel muito comum em materiais argilosos e, como se pode constatar na tabela 2, é também um dos mais prejudiciais em produtos vidrados, porque a sua temperatura de decomposição ocorre no intervalo de temperatura em que a maioria dos vidrados já se encontra na fase líquida.

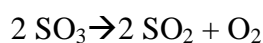
**Tabela 2 - Solubilidade e temperatura de decomposição de alguns sais solúveis comuns em materiais argilosos [12].**

Sal	Solubilidade (g/l)	Temperatura de decomposição
CaCO <sub>3</sub>	0,015	Em pastas começa a decompor-se em CaO e CO <sub>2</sub> a aproximadamente 800 °C
CaSO <sub>4</sub>	2,09	Decompõe-se em CaO e SO <sub>3</sub> entre 1000 e 1125 °C
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,41	Desidratação 140 – 150 °C Decompõe-se em CaO e SO <sub>3</sub> entre 1000 e 1125 °C
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,32	Em pastas começa a decompor-se em CaO, MgO e CO <sub>2</sub> a aproximadamente 750 °C
MgCl	542,5	Pirólise completa a 700 °C
MgSO <sub>4</sub>	260,0	Começa a decompor-se a aproximadamente 750 °C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	71,0	Funde a 851 °C
NaCl	357,0	Pirólise completa a 700 °C
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,6	Decompõe-se entre 650 e 700 °C
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1120,0	Funde a 891 °C
KCl	347,0	Pirólise completa a 700 °C
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68,5	Decompõe-se entre 500 e 600 °C

Segundo Navarro [3], a reação de decomposição do sulfato de sódio nos vidros a temperaturas na ordem de 700 °C não é completa pelo que permanece sulfato de sódio na composição. O sulfato de sódio, usado como afinador (elimina as bolhas de gases retidos no fundido) nas composições de vidros, em presença de sílica livre na mistura reage com esta e começa a decompor-se a 1080 °C segundo a reação [3]:



A formação de  $\text{SO}_3$  aumenta com a concentração de  $\text{SiO}_2$ . Simultaneamente a temperaturas superiores a 1100 °C ocorre a seguinte reação:



que dá lugar a uma significativa libertação gasosa com formação de bolhas no vidro.

A temperatura de anel registada na cozedura do vidro da unidade de faiança da VA é de 1050 °C. Para conseguir esta temperatura de anel, a regulação dos queimadores do forno na zona de queima é feita a temperatura superior à registada no anel, sendo assim possível atingir temperaturas na ordem de 1100 °C nas zonas mais próximas dos queimadores.

Este trabalho surgiu da necessidade de compreender as circunstâncias em que ocorre o defeito *refervido*, que é um dos principais motivos de rejeição de peças em faiança produzidas na unidade de Aradas da fábrica Vista Alegre, local onde decorreu a componente industrial do projeto. Mais concretamente, neste trabalho é investigada a origem do defeito *refervido* em peças de faiança produzidas por bicozedura, de forma a estabelecer procedimentos de controlo de matérias-primas, materiais e processos que previnam o aparecimento deste defeito.

## **2. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL**

Numa primeira fase deste trabalho procedeu-se à caracterização das matérias-primas utilizadas na produção das peças de faiança na fábrica de Aradas da VA: pasta crua e cozida, vidrados, corantes, aditivos e água. Para o efeito, utilizaram-se as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de emissão de plasma de acoplamento indutivo (ICP), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

Para identificar os materiais solúveis, foi adicionada água a cada um dos materiais e os sobrenadantes resultantes foram analisados por ICP. A influência da água do processo e dos aditivos utilizados na preparação dos vidrados na ocorrência do defeito foi também analisada.

Para verificação da influência das condições de secagem após a operação de vidragem, analisou-se a ocorrência do defeito em peças armazenadas após vidragem em diferentes condições: algumas peças foram armazenadas empilhadas em conjuntos de 5 peças e outras foram armazenadas individualmente. Para estudar a influência do tempo de parque entre as operações de vidragem e cozedura procedeu-se à cozedura de peças vidradas após diferentes tempos de armazenamento.

Neste trabalho foi também avaliada a influência do envelhecimento dos vidrados em suspensão através de análises por ICP a amostras de água da suspensão de vidrados com diferentes tempos de preparação. Paralelamente foi realizada uma análise da frequência de ocorrência do defeito em peças vidradas com vidrado envelhecido antes e após filtro-prensagem.

### **2.1. Equipamento utilizado**

Alguns dos ensaios realizados no decorrer deste trabalho foram executados na unidade de Aradas da VA, utilizando-se os equipamentos da fábrica. A secagem das amostras para análises químicas fez-se em estufa marca Heareus, modelo T61201, capacidade 107 litros. Na preparação dos vidrados utilizados nos ensaios de produção utilizou-se uma balança marca Avery Berkel alcance 2000 kg e resolução 1 kg para pesar os vidrados base, para pesar os corantes e aditivos utilizou-se balança marca Romão alcance 31 kg e resolução 5 gr. Para regulação e controlo das curvas de cozedura dos fornos de produção são usados termopares calibrados internamente. Para medição das temperaturas dos fornos de produção foram

utilizados anéis PTCR-LTH da empresa FERRO, cujo diâmetro foi medido utilizando um micrómetro PTCR micrometer-N série 193, calibrado internamente com blocos padrão.

Para desagregação das amostras de pasta crua e vidrados crus para análise química foi utilizado almofariz e pilão em porcelana. Na moagem das amostras de chacote enviadas para análise química foi utilizado um almofariz e pilão em ágata.

A composição mineralógica dos materiais foi determinada por DRX utilizando o difratômetro (Rigaku) instalado no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (DEMaC-UA) operando com a radiação  $K\alpha$  emitida por uma ampola de cobre e uma velocidade de varrimento de  $3^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

Para as análises por SEM-EDS utilizou-se o microscópio eletrónico de varrimento Hitachi S4100 equipado com espectrómetro de dispersão de energia Rontec e instalado no DEMaC-UA.

As análises por ICP foram realizadas, num primeiro lote de amostras, no laboratório externo ACME LAB - Canadá. Um segundo lote de amostras foi analisado no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (LCA-UA), utilizando um espectrómetro da marca Jobin Yvon Activa M, cujas limitações impediram a determinação de alguns elementos, nomeadamente o enxofre e o cloro.

## **2.2. Materiais analisados**

### **2.2.1. Suporte cerâmico**

Todas as amostras de pasta crua e chacote foram retiradas do mesmo lote: L12A12TQ12 de pasta recebida do fornecedor externo. Prepararam-se amostras de pasta de produção da unidade de faiança da VA para análise por ICP, DRX e SEM-EDS secando em estufa a  $110^\circ\text{C}$  a pasta extrudida, a qual foi depois desagregada em almofariz e pilão de porcelana e enviadas para análise.

Prepararam-se amostras de chacote da unidade de faiança da VA para análise por ICP, DRX e SEM-EDS. As amostras foram retiradas de pratos conformados, secos e cozidos em condições de produção.

## **2.2.2. Vidrado**

### **2.2.2.1. Vidrado base**

Prepararam-se amostras dos seguintes vidrados utilizados na produção da unidade de faiança da VA, para análise por ICP, DRX e SEM-EDS:

- Vidrado transparente TR L03;
- Vidrado opaco BC L01.

Os vidrados, recebidos do fornecedor externo na forma de suspensão, foram secos em estufa a 110 °C e desagregados em almofariz e pilão em porcelana.

Foram também preparadas pastilhas de vidrado TR L03 para verificação da evolução da fusibilidade com a variação da temperatura de cozedura. Estas pastilhas, obtidas por secagem do vidrado em suspensão, foram colocadas em suporte de porcelana com inclinação constante e cozidas em forno de câmaras com gradiente de temperatura. As temperaturas de cozedura utilizadas foram 1020 °C, 1035 °C, 1050 °C, 1065 °C, e 1080 °C.

### **2.2.2.2. Corantes**

Neste trabalho, foram estudados os corantes que entram na composição de dois vidrados de produção: amarelo L11I21 e beringela L11K21, que foram analisados por ICP, DRX e SEM-EDS.

## **2.3. Caracterização da influência das condições do processamento na ocorrência do *refervido***

### **2.3.1. Influência do tempo de parque antes da cozedura do vidrado**

Para analisar a influência do tempo de armazenagem entre a vidragem e a cozedura do vidrado, foram vidrados 45 pratos em linha de produção com vidrado beringela preparado nas mesmas condições dos vidrados da produção. Os pratos vidrados foram armazenados em contentor e empilhados em conjuntos de 5 peças, com placa de esponja de 5 mm de espessura entre cada prato, deixados em repouso em parque durante 0, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 e 40 horas e cozidos no forno de vidrado de produção.

### **2.3.2. Influência das condições de secagem após vidragem**

Vidraram-se 100 pratos com vidrado beringela que foram colocados individualmente em contentor. De seguida vidraram-se mais 100 pratos na mesmas condições com o mesmo lote de vidrado e armazenaram-se em contentor empilhados em conjuntos de 5 pratos, com esponja entre cada prato. Todas as peças aguardaram 24 horas antes da cozedura do vidrado.

## **2.4. Determinação da origem dos sais solúveis**

### **2.4.1. Água utilizada no processo**

#### **2.4.1.1. Preparação de pasta**

A pasta utilizada na unidade de faiança da Vista Alegre é produzida numa unidade industrial localizada em Vagos, perto do mar, sendo a água utilizada na sua preparação retirada de uma captação local. Para analisar a influência da qualidade da água introduzida na pasta, o fornecedor preparou um lote de pasta com água obtida por captação do solo em Oiã, próximo de uma unidade de produção do fornecedor de pasta. A composição da pasta e o processo de produção foram os mesmos da produção normal. Esta pasta foi utilizada para conformar 200 pratos que foram chacotados no forno de produção da unidade industrial. Preparou-se um lote de vidrado cinza outono e com o mesmo vidraram-se 200 pratos de produção normal (pasta produzida com água de Vagos) e 200 pratos da pasta de ensaio (pasta produzida com água de Oiã). Colocaram-se os pratos empilhados que aguardaram em parque durante, aproximadamente, 18 horas antes da cozedura do vidrado. Todas as peças foram cozidas no forno de vidrado da produção.

#### **2.4.1.2. Acabamento das peças**

Para avaliar a influência da qualidade da água utilizada no acabamento das peças, utilizou-se água da rede municipal para fazer o acabamento das peças durante um dia de produção. Estas peças foram chacotadas e 200 pratos foram vidrados com vidrado amarelo. Com o mesmo lote de vidrado amarelo, vidraram-se também 200 pratos de produção normal (cujo acabamento se fez com água industrial) que foram empilhados em conjuntos de 5 peças e armazenados em parque durante aproximadamente 18 horas até à cozedura de vidrado.



#### **2.4.1.3. Preparação do vidrado**

A maioria dos vidrados utilizados na unidade de produção de faiança da VA é recebida dos fornecedores sob a forma de suspensão, sendo utilizada água industrial para o acerto das condições reológicas de produção. Para estudar o efeito da qualidade da água utilizada na preparação dos vidrados na ocorrência do *refervido*, foi utilizado um vidrado base transparente produzido por um fornecedor que utiliza no seu processo de produção água desionizada. O acerto das condições reológicas do vidrado para este ensaio fez-se com a água desionizada disponibilizada pelo fornecedor. Após preparação do vidrado, vidraram-se 200 pratos com vidrado vermelho preparado com água desionizada e 200 pratos com vidrado vermelho, cujo acerto reológico se fez com água industrial. As peças obtidas aguardaram aproximadamente 18 horas em parque antes da cozedura do vidrado.

#### **2.4.2. Suporte cerâmico**

Com o objetivo de avaliar a quantidade de sais solúveis existentes no chacote, moeram-se 200 g deste material e adicionaram-se 200 ml de água destilada. A mistura ficou em repouso durante 8 dias, após os quais foi recolhido o sobrenadante para análise por ICP. Para comparação, foi também analisada a água destilada utilizada no teste.

#### **2.4.3. Vidrado**

##### **2.4.3.1. Vidrados compostos**

Para identificação dos materiais acumulados e que poderão estar na origem do defeito, vidrou-se um prato com vidrado amarelo que foi submetido a uma secagem não uniforme. Para provocar uma maior acumulação de sais num determinado ponto da peça, envolveu-se o prato após vidragem, num saco de plástico com um orifício de aproximadamente 2 cm de diâmetro, conforme se pode ver na figura 11. A humidade absorvida pelo prato vidrado evapora preferencialmente pela zona do orifício do saco de plástico. Esta secagem não uniforme deverá favorecer a migração dos sais solúveis para a zona de evaporação preferencial. Deixou-se a peça nestas condições durante 5 dias à temperatura e humidade ambiente, após os quais se retirou e se prepararam as seguintes amostras para análises ICP, SEM e EDS:

- Vidrado amarelo retirado da zona de secagem preferencial, supostamente mais rica em sais solúveis;
- Vidrado amarelo retirado da zona lateral da peça, supostamente com teores inferiores em sais solúveis.



**Figura 11 - Secagem preferencial de uma peça através de um orifício central na cobertura plástica envolvente.**

#### **1.5.3.1.1. Água resultante do envelhecimento dos vidrados compostos em suspensão**

Estudou-se a influência do envelhecimento dos vidrados preparados, analisando por ICP amostras de água de suspensão de vidrados após diferentes tempos de preparação. Para isso recolheram-se para análise amostras de água de suspensão dos seguintes vidrados:

- Amostra de vidrado Laranja MS preparado em 14/2/2012 e recolhida em 22/2/2012 (após envelhecimento de 8 dias);
- Amostra de vidrado Laranja MS preparado em 24/4/2012 e recolhida em 20/8/2012 (após envelhecimento de 4 meses);
- Amostra de vidrado Laranja MS preparado em 4/2011 e recolhida em 15/2/2012 (após envelhecimento de 10 meses);
- Amostra de vidrado Beringela preparado em 14/5/2012 e recolhida em 20/8/2012 (após envelhecimento de 3 meses).

Estas amostras foram retiradas dos potes de vidrado, após repouso para sedimentação, com uma seringa de forma a minimizar a quantidade de materiais sólidos presentes.

Para analisar a influência do envelhecimento do vidrado, foi também utilizado um vidrado de cor areia que se encontrava preparado há 3 meses. Neste ensaio, vidraram-se 200 pratos que foram empilhados em conjuntos de 5 peças e armazenados durante aproximadamente 18 horas. De seguida, foi preparada uma nova suspensão, resultante da adição de água do processo ao material obtido por filtro-prensagem do restante vidrado. Após

acerto das características reológicas, vidraram-se 200 pratos, que foram armazenados em contentor empilhados em conjuntos de 5 peças durante aproximadamente 18 horas e cozidas no forno de vidro.

#### **2.4.3.2. Aditivos**

Foram analisadas por ICP, SEM e EDS amostras dos seguintes aditivos utilizados nas composições dos vidrados de produção:

- Aditivo P 9 L159768;
- Aditivo C 10.

Estes aditivos são utilizados em todas as composições de vidrados utilizados no processo produtivo. Para análise da influência destes compostos na ocorrência do defeito *refervido*, preparou-se vidro cinza outono, com e sem aditivos, que foi utilizado na vidragem de peças. Vidraram-se 6 pratos para cada um dos ensaios que foram empilhados, armazenados durante 48 horas e cozidos no forno de vidro da produção.

#### **2.4.3.3. Vidrados base**

Para determinação da intensidade da dissolução parcial dos materiais que compõem os vidrados base, analisaram-se amostras do sobrenadante das suspensões dos vidrados após repouso por tempos variáveis (tempo de envelhecimento).

As amostras analisadas foram as seguintes:

- Sobrenadante do vidro BC em repouso de 16/1 a 15/2 (30 dias de envelhecimento);
- Sobrenadante do vidro TR em repouso de 16/1 a 15/2 (30 dias);
- Sobrenadante do vidro BC em repouso de 16/1/2012 a 20/8/2012 (7 meses);
- Sobrenadante do vidro TR em repouso de 16/1/2012 a 20/8/2012 (7 meses).

#### **2.4.3.4. Corantes**

Para avaliar a intensidade de dissolução dos corantes foram preparadas suspensões utilizando 100 g de material e 200 ml de água destilada que ficaram em repouso antes da recolha de sobrenadante para análise. As amostras analisadas foram as seguintes:

- Sobrenadante do corante amarelo, 24 h em repouso;
- Sobrenadante do corante beringela, 24 h em repouso;
- Sobrenadante do corante beringela, 4 dias em repouso;
- Sobrenadante do corante laranja MS, 24 h em repouso.



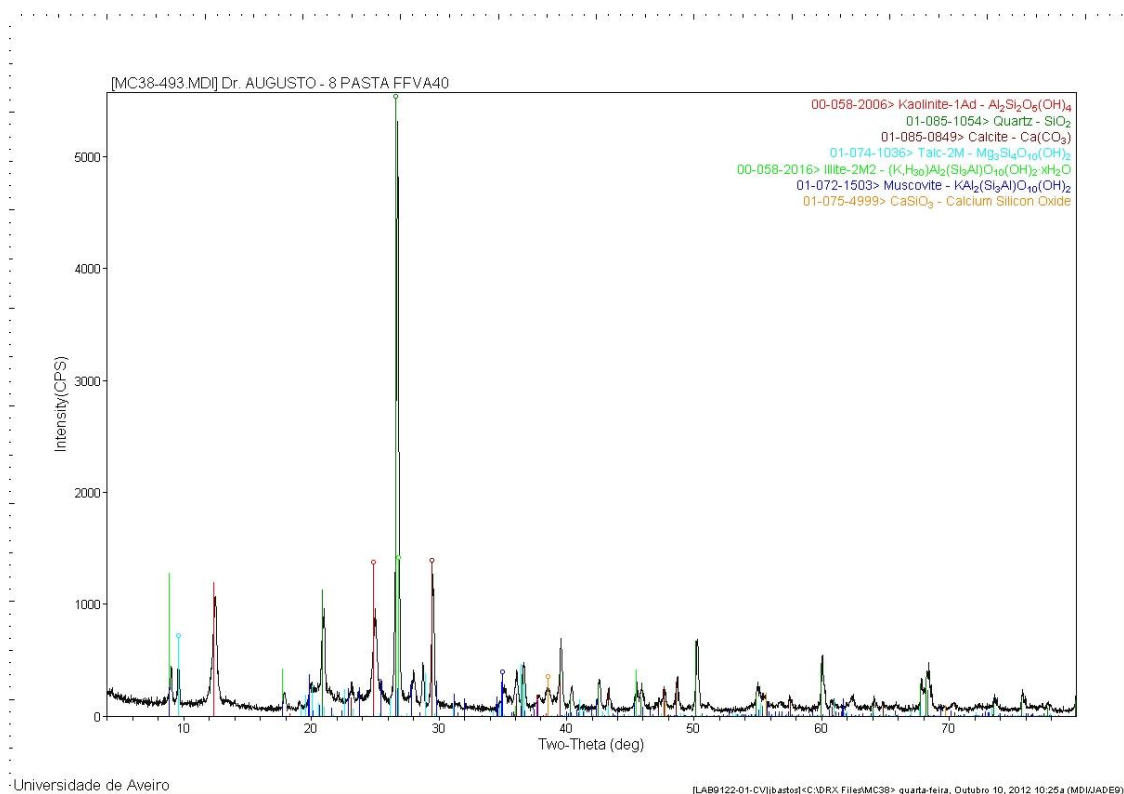
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização dos materiais

##### 3.1.1. Suporte cerâmico

##### 3.1.1.1. Pasta

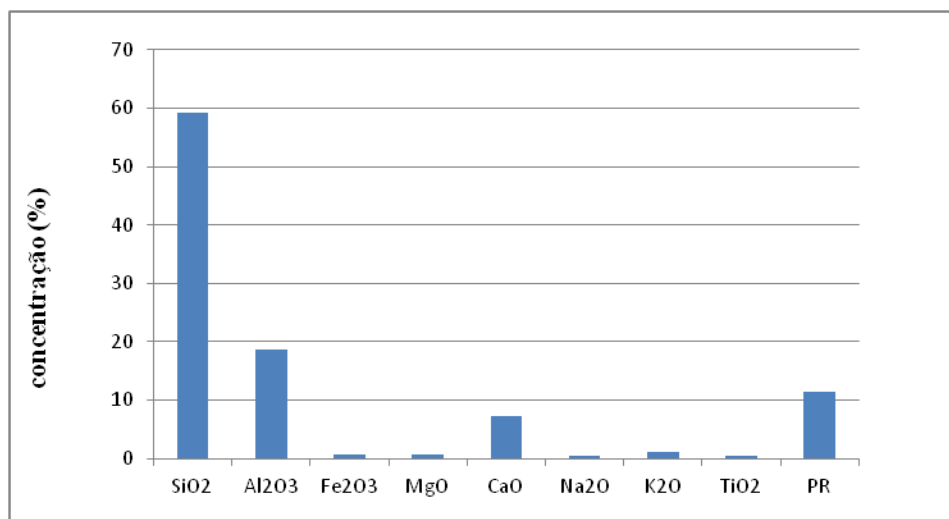
Na figura 12 é apresentado o difratograma de raios X da pasta de faiança após secagem a 110 °C que revela a presença das seguintes fases cristalinas: caulinite, quartzo, calcite, ilite, talco, muscovite e silicato de cálcio.



**Figura 12 - Difratograma de raios X obtido na pasta faiança.**

As primeiras quatro fases constituem os minerais das matérias-primas de base da formulação da pasta de faiança. A presença de talco é compatível com a adição intencional deste mineral à pasta, com a finalidade de fornecer óxido de magnésio, enquanto que a deteção de quantidades reduzidas de muscovite e silicato de cálcio podem ser justificadas pela

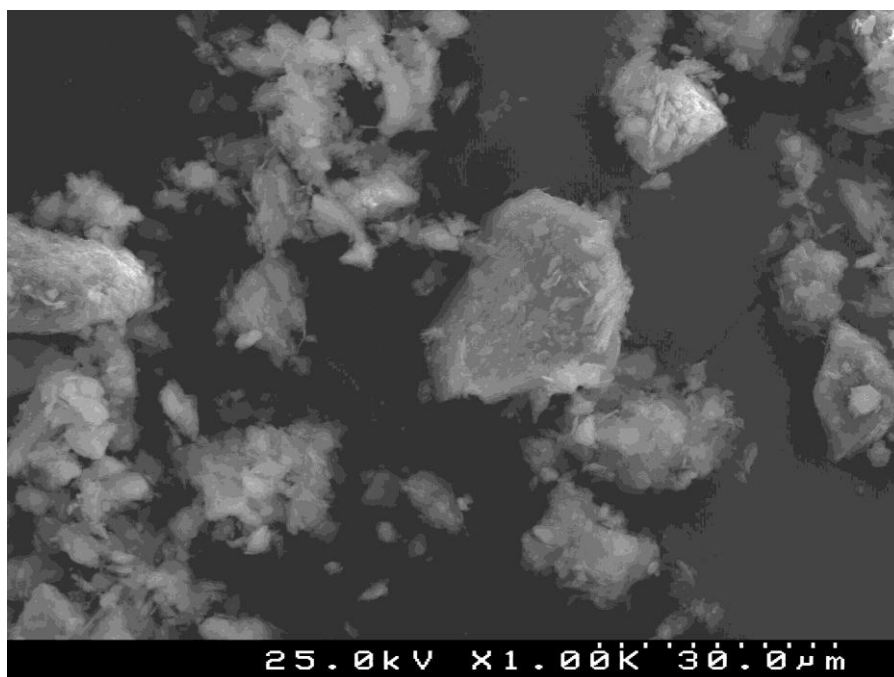
ocorrência frequente destes minerais em depósitos naturais das matérias-primas utilizadas na preparação da pasta. Com efeito, a muscovite é um material que acompanha muitas vezes os caulinos e a areia de sílica resultante da lavagem dos caulinos. Estes resultados são compatíveis com a composição química da pasta, obtida por ICP (figura 13).



**Figura 13 - Composição química da pasta de faiança obtida por ICP (PR – perda ao rubro).**

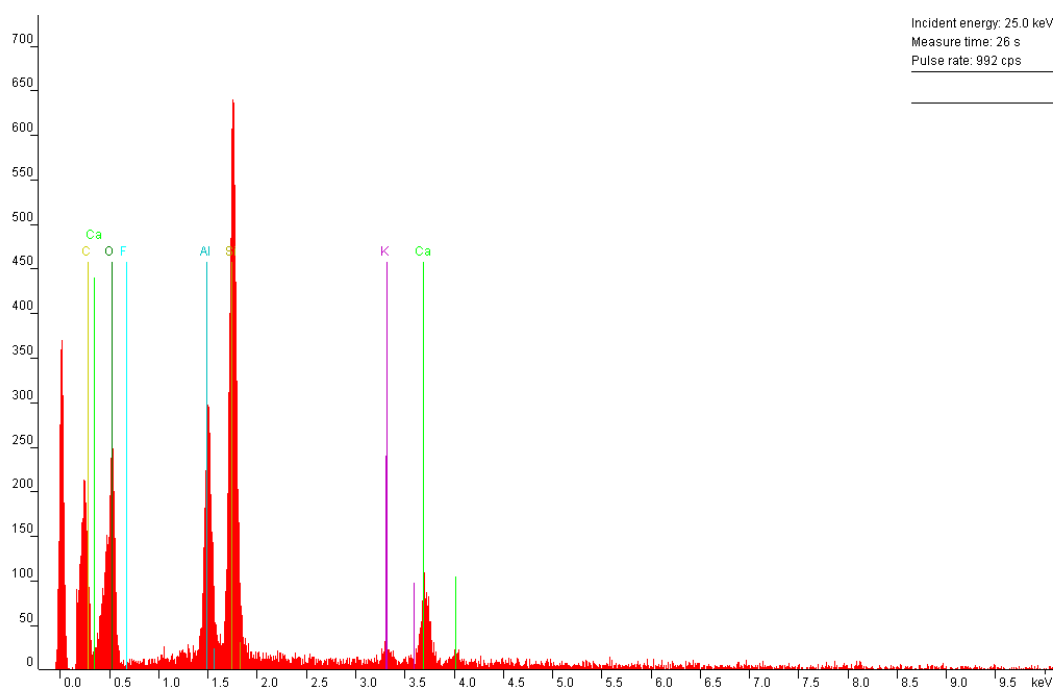
Verifica-se que a sílica é o principal constituinte da pasta (sendo fornecida essencialmente pela areia e pelos minerais argilosos), seguida da alumina (também incorporada pelos minerais argilosos), do óxido de cálcio (fornecido fundamentalmente pela calcite), óxido de potássio (introduzido pelo feldspato) e óxido de magnésio (introduzido pelo talco). A perda ao rubro resulta da combustão da matéria orgânica presente nas matérias-primas argilosas, da decomposição da calcite e da perda de água de constituição dos minerais argilosos.

Na figura 14 encontra-se uma imagem obtida por SEM da pasta de faiança, onde se podem identificar partículas de maiores dimensões, que pertencerão às matérias-primas duras (areia, calcite, e talco) e partículas mais pequenas, que pertencerão aos materiais argilosos (argila e caulino).



**Figura 14 - Imagem obtida por SEM da pasta de faiança da unidade de Aradas da VA.**

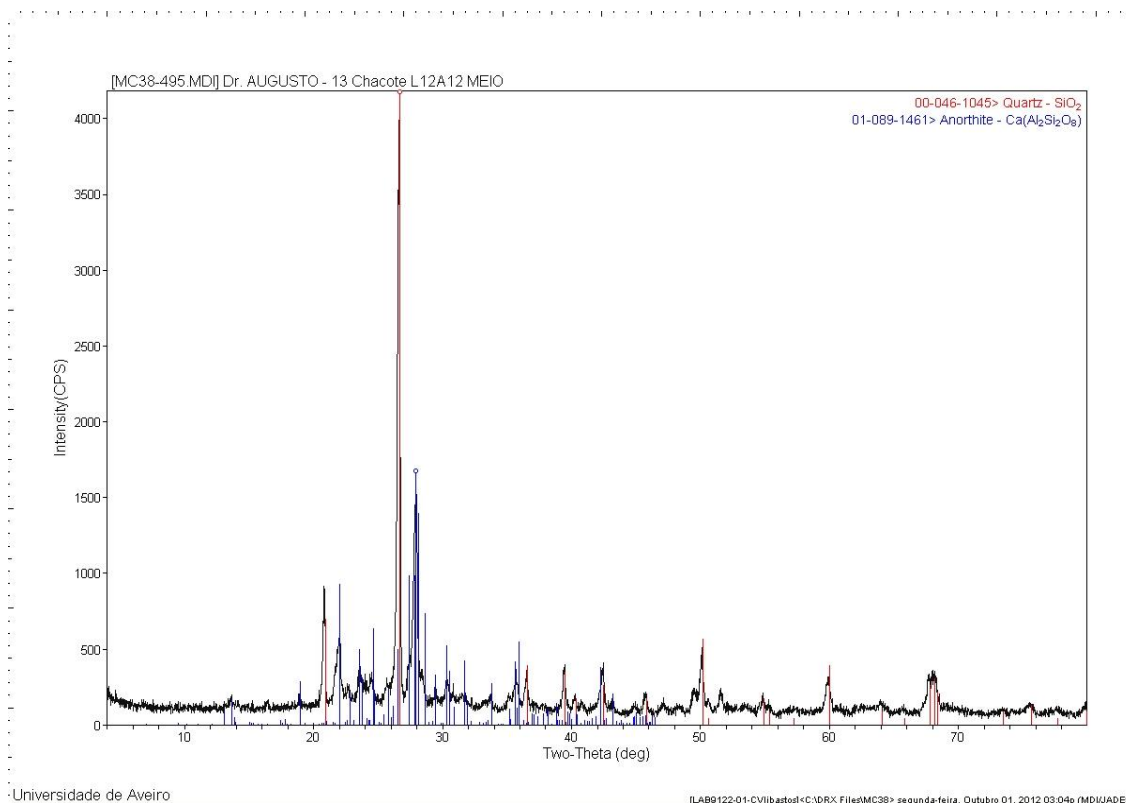
Na figura 15 está representado o resultado da análise EDS realizado à pasta de faiança. Os elementos identificados são compatíveis com as análises ICP e DRX: silício, alumínio, cálcio, potássio e oxigénio.



**Figura 15 - Resultado da análise por EDS da pasta faiança da unidade de Aradas da VA.**

### 3.1.1.2. Chacote

Na figura 16 encontra-se o resultado da análise por DRX do chacote.

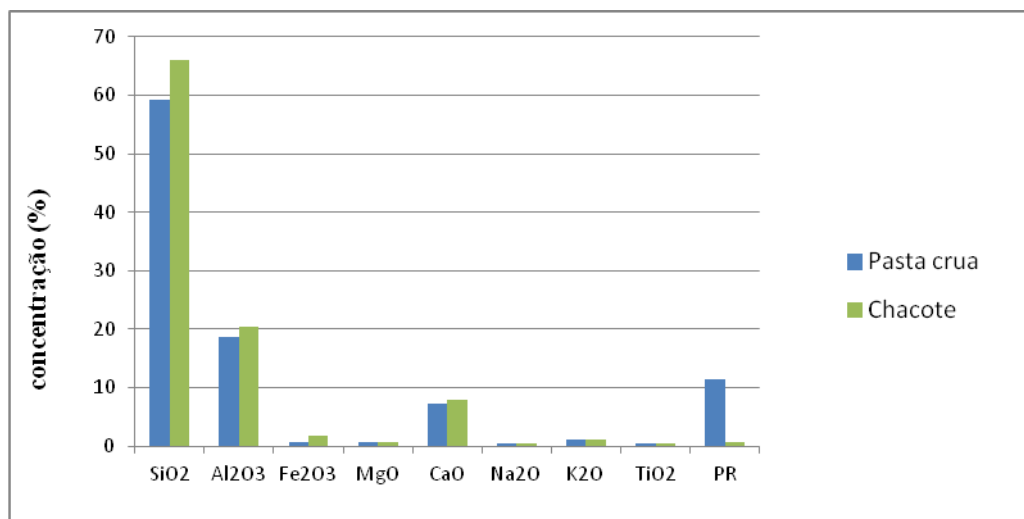


**Figura 16 - Difratoograma de raios X obtido no chacote faiança.**

Nesta análise foram identificados quartzo e anortite. Devido à temperatura de cozedura do chacote relativamente reduzida (1135 °C) a sílica permanece maioritariamente sob a forma de quartzo. A decomposição da calcite fornece óxido de cálcio para a formação de anortite. A sílica e a alumina que resultam da decomposição dos minerais argilosos e o cálcio que resulta da decomposição da calcite são extremamente reativos. Considerando ainda que estão presentes mineralizadores como o sódio, estão reunidas as condições para se formarem aluminossilicatos de cálcio. De referir que é previsível que outros compostos sejam formados durante a cozedura mas, devido à baixa cristalinidade ou reduzida quantidade, não foram detetados por DRX.

Na figura 17 apresenta-se o resultado da análise ICP. Para efeitos comparativos, são também apresentados os resultados obtidos para a pasta crua.

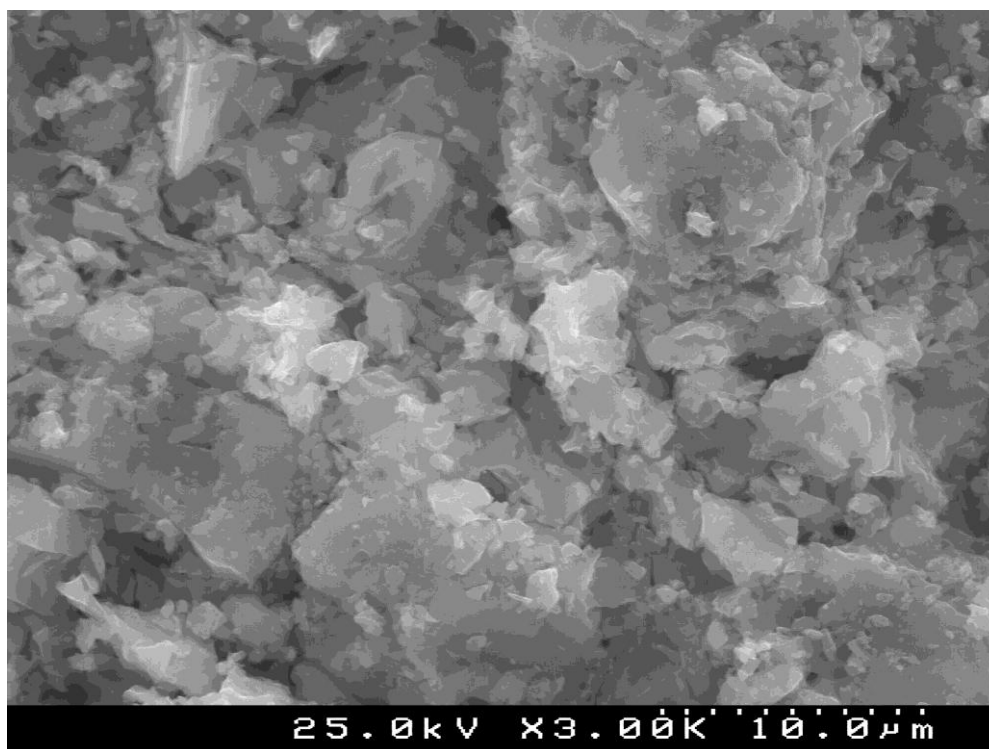




**Figura 17 - Composição química da pasta e do chacote obtida por ICP.**

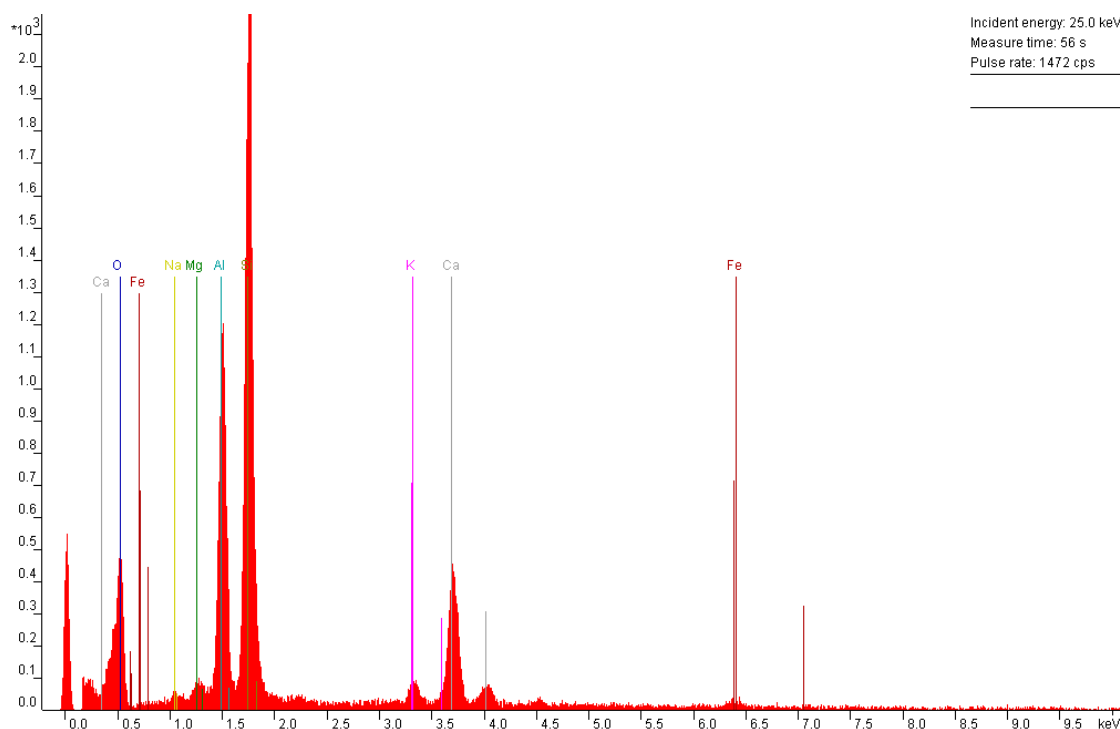
Como seria de esperar, os componentes principais da pasta e do chacote são os mesmos. No chacote a perda ao rubro não existe, uma vez que já foi submetido a tratamento térmico a 1135°C.

Na figura 18 é apresentada uma imagem obtida por SEM da superfície de fratura do chacote onde é possível observar uma microestrutura caracterizada pela presença de grãos com geometria irregular e de poros.



**Figura 18 - Imagem obtida por SEM da superfície de fratura do chacote de faiança.**

Na figura 19 apresenta-se o resultado da análise EDS do chacote onde se pode confirmar a presença de sílica (fornecida pela areia e minerais argilosos), alumínio (introduzida pelos minerais argilosos), cálcio (proveniente da calcite) e magnésio (incorporado pelo talco). Estes resultados são compatíveis com a composição química determinada por ICP e apresentada na figura 17.

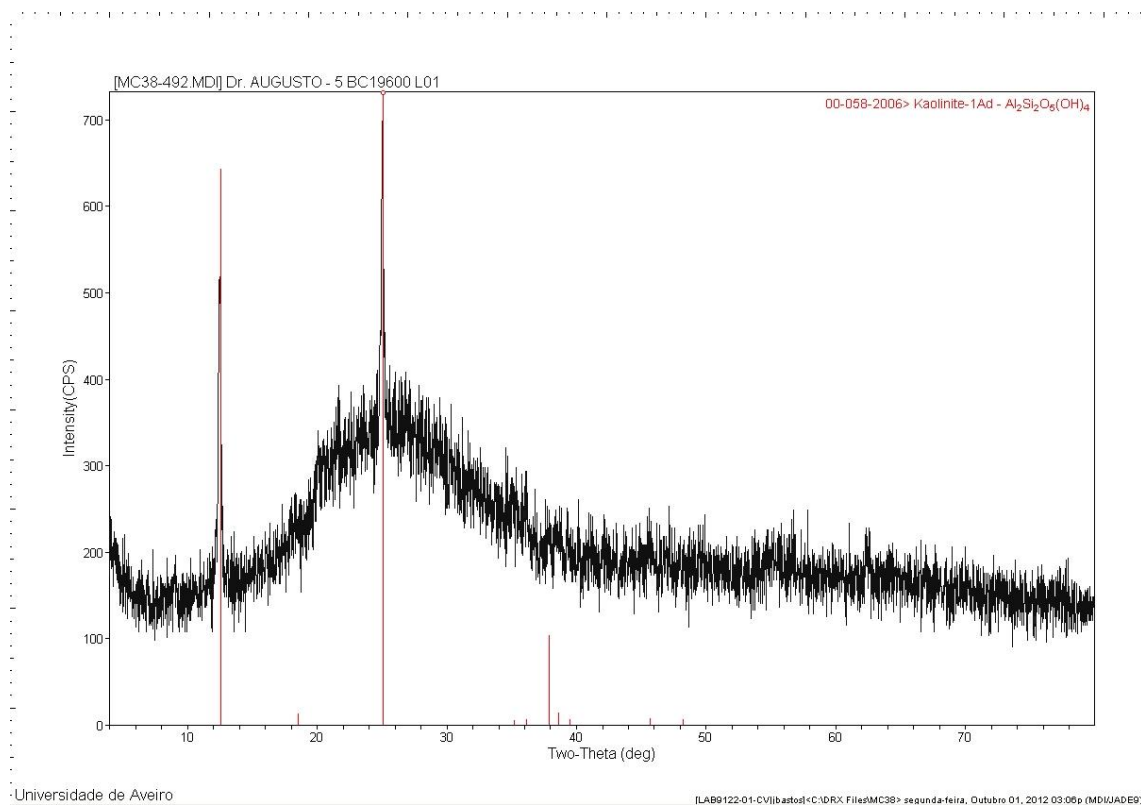


**Figura 19 - Resultado da análise química do chacote faiança obtida por EDS.**

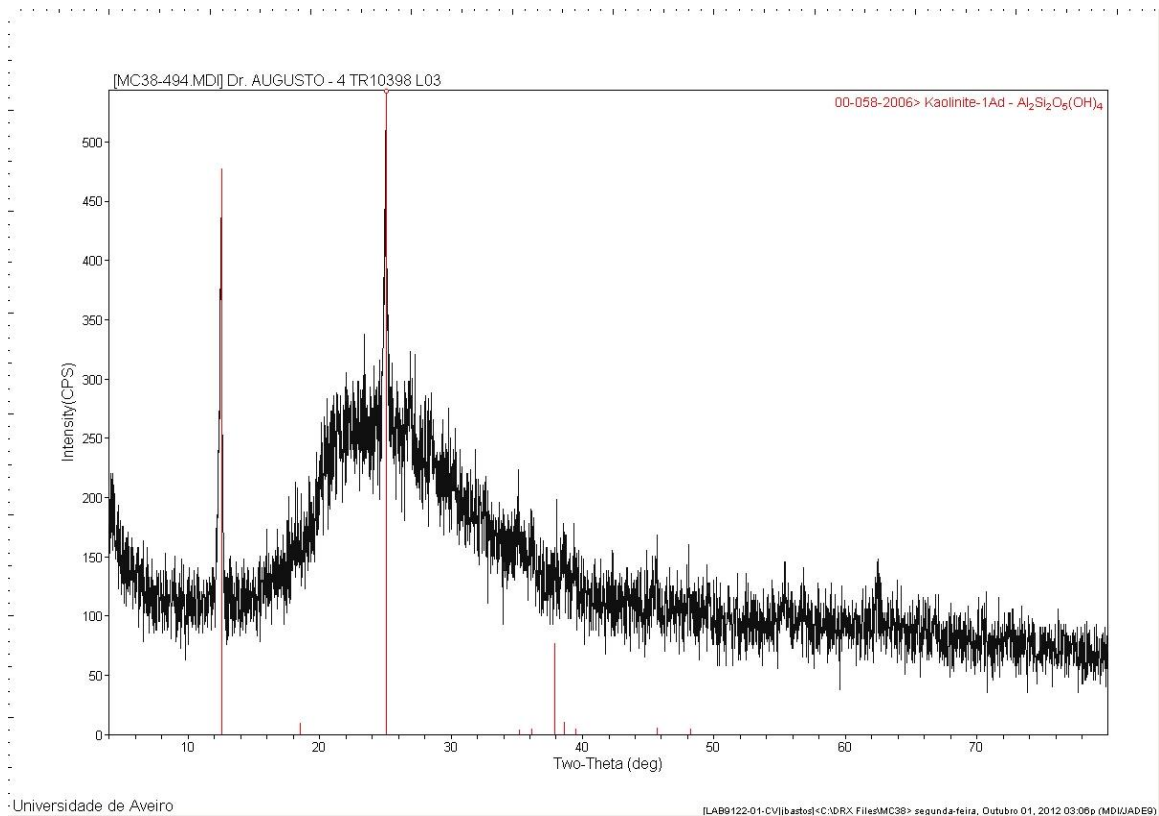
### 3.1.2. Vidrados

#### 3.1.2.1. Vidrados base

Nas figuras 20 e 21 são apresentados os resultados das análises por DRX feitas aos vidrados BC e TR, respetivamente. Verifica-se que, como seria de esperar, se tratam de materiais maioritariamente amorfos, sendo, em ambos os casos, a única fase cristalina detetada a caulinite, resultante da utilização de caulino na composição dos vidrados.

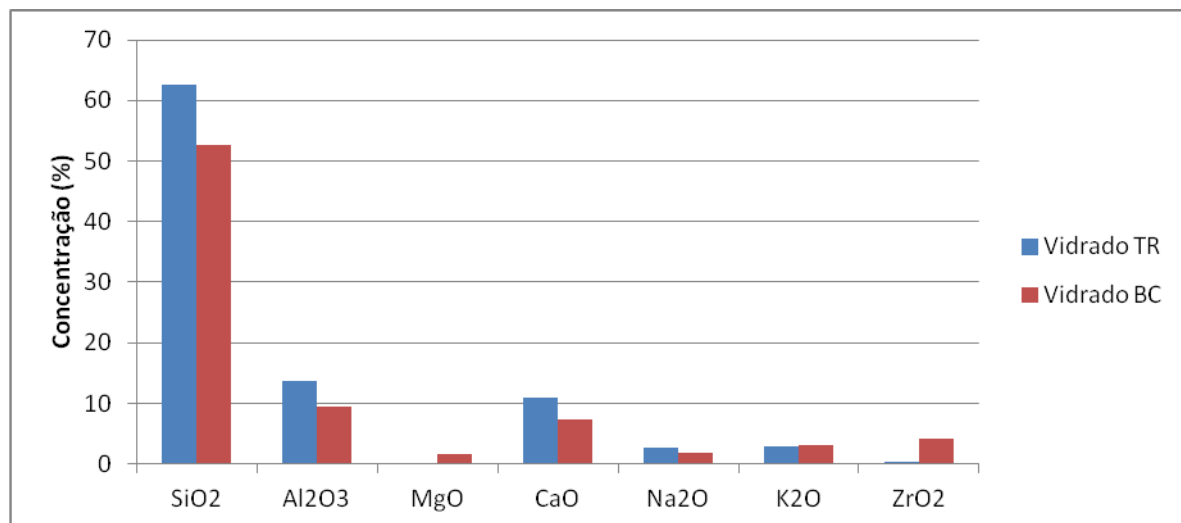


**Figura 20 - Difratoograma de raios X obtido no vidro BC.**



**Figura 21 - Difratoograma de raios X obtido no vidro TR.**

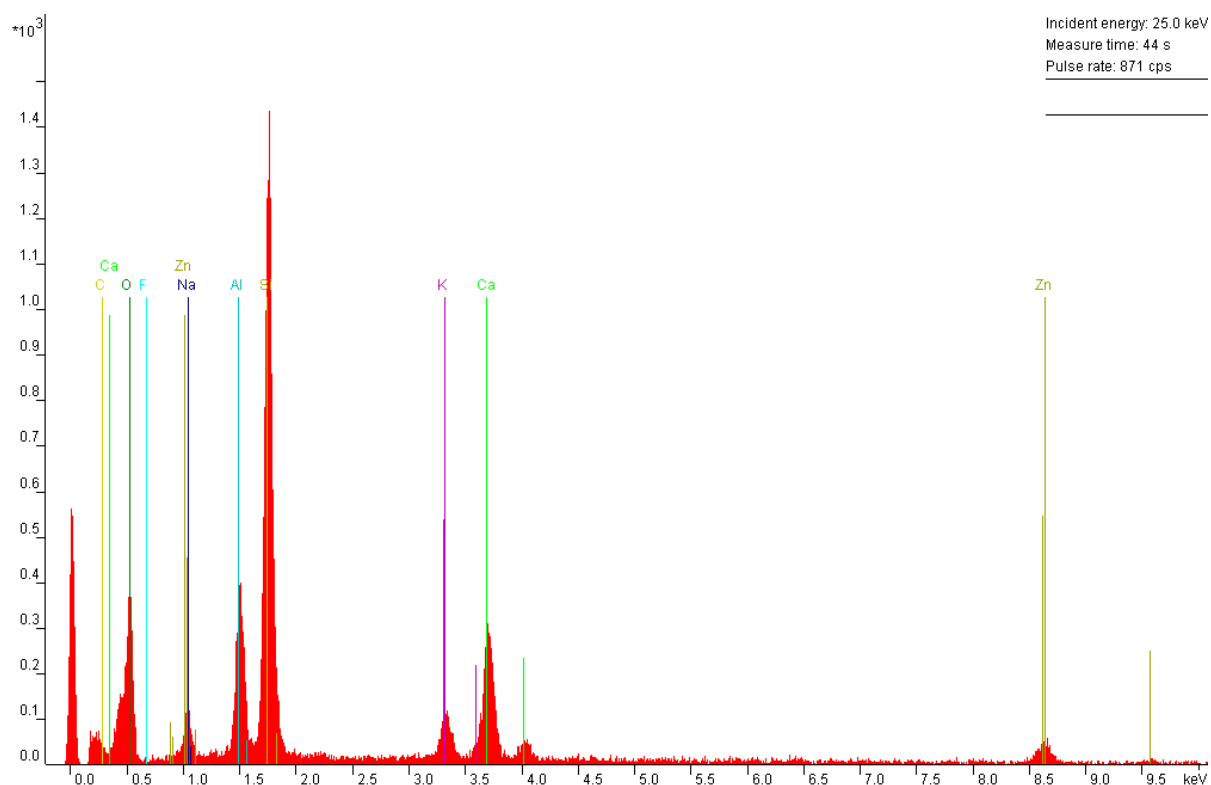
Na figura 22 estão representados os resultados das análises químicas dos vidrados base.



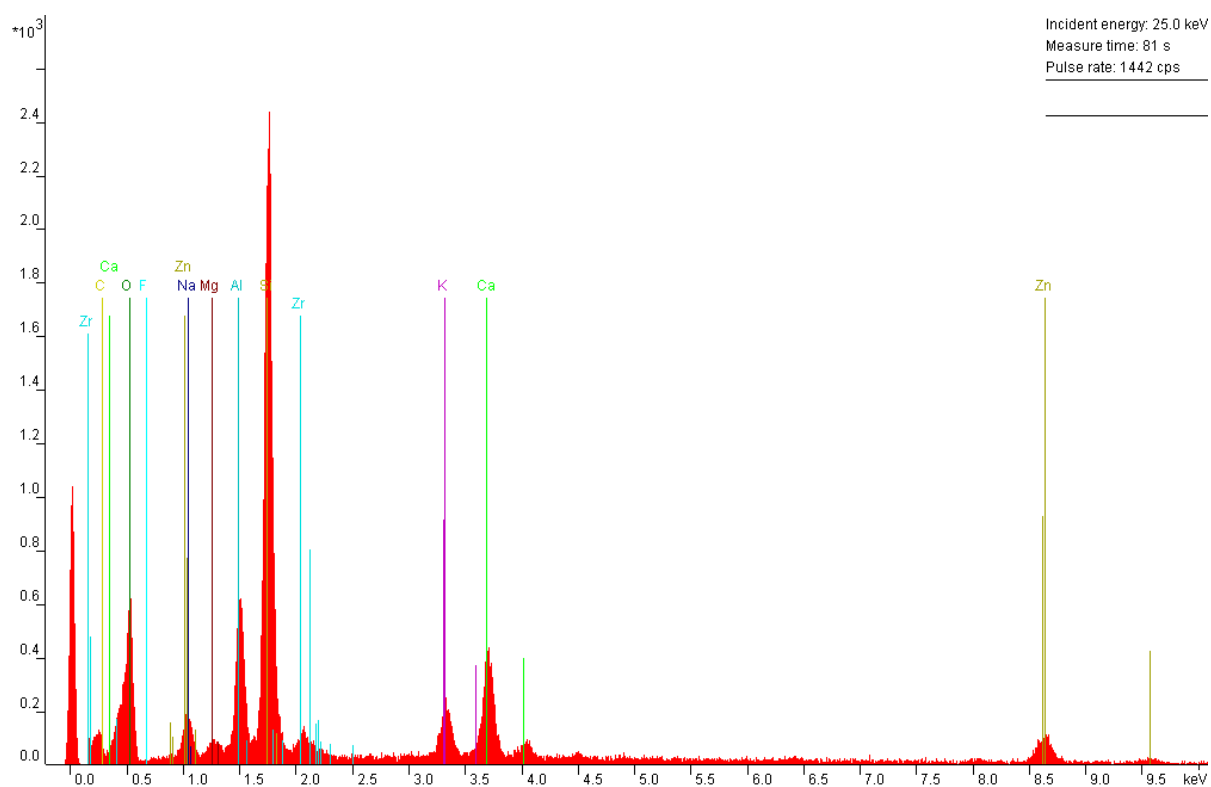
**Figura 22 - Composição química obtida por ICP dos vidrados base.**

Os componentes identificados são os comuns nos vidrados cerâmicos. A maior diferença entre os dois vidrados reside na presença de magnésio e zircónio. O vidro BC é opaco, enquanto o TR é transparente. A zircónia provém do silicato de zircónio, usado como opacificante, estando presente no vidro BC e ausente no TR.

Nas figuras 23 e 24 estão representados os resultados da análise EDS dos vidrados base TR e BC. Os elementos identificados são os componentes dos óxidos geralmente utilizada na formulação dos vidrados cerâmicos para faiança e identificados por ICP.

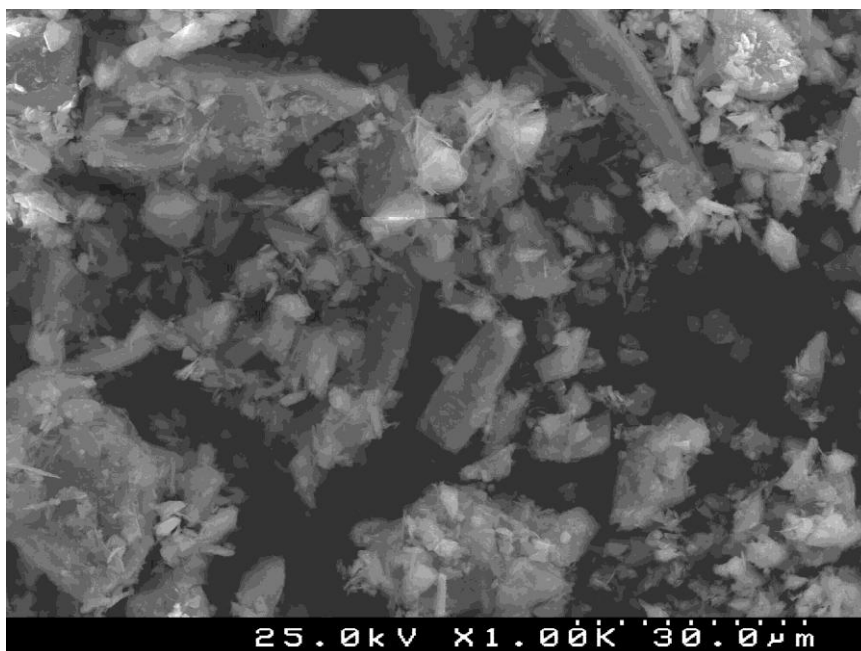


**Figura 23 - Resultado da análise por EDS do vidroado TR.**

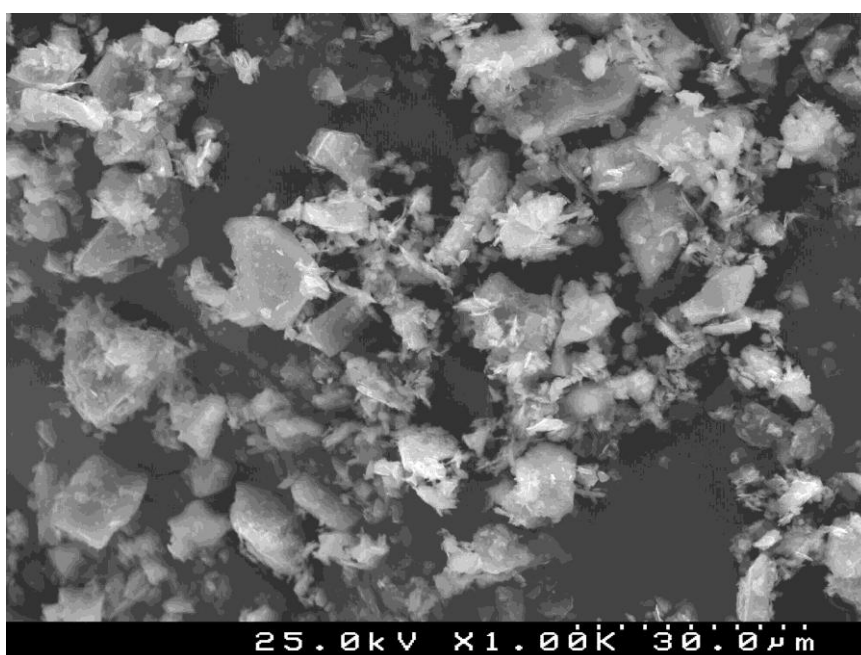


**Figura 24 - Resultado da análise por EDS do vidroado BC.**

Nas figuras 25 e 26 apresentam-se imagens obtidas por SEM dos vidrados TR e BC, em pó. Os grãos maiores são da frita e os mais pequenos de caulino, utilizado na composição dos vidrados como agente suspensor.

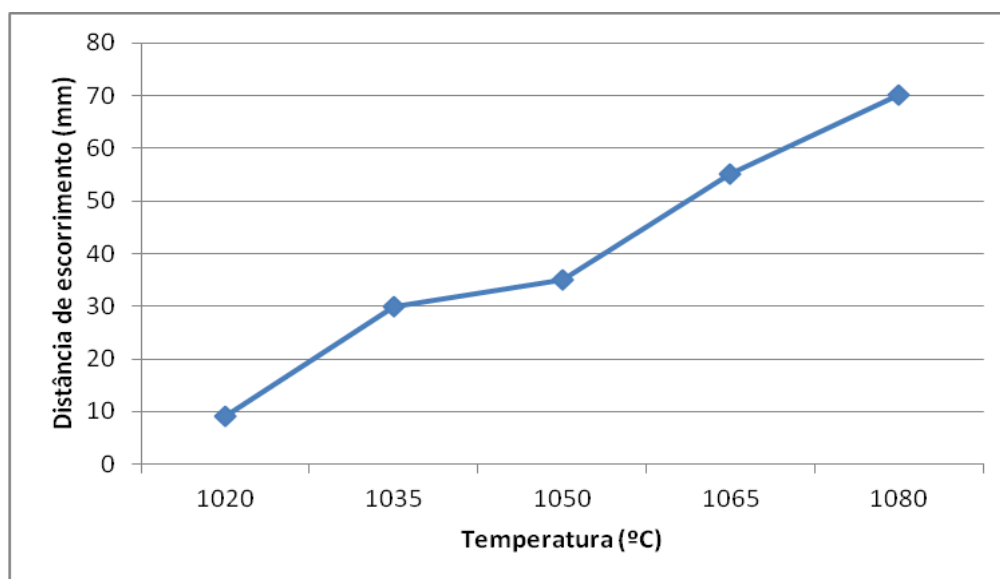


**Figura 25 - Imagem obtida por SEM do vidrado TR em pó.**



**Figura 26 - Imagem obtida por SEM do vidrado BC em pó.**

Cozeram-se amostras de vidro TR em suporte inclinado, no forno gradiente, sendo o resultado da variação da fusibilidade do vidro (representado pela distância de escorrimento) com a temperatura de cozedura o apresentado na figura 27.



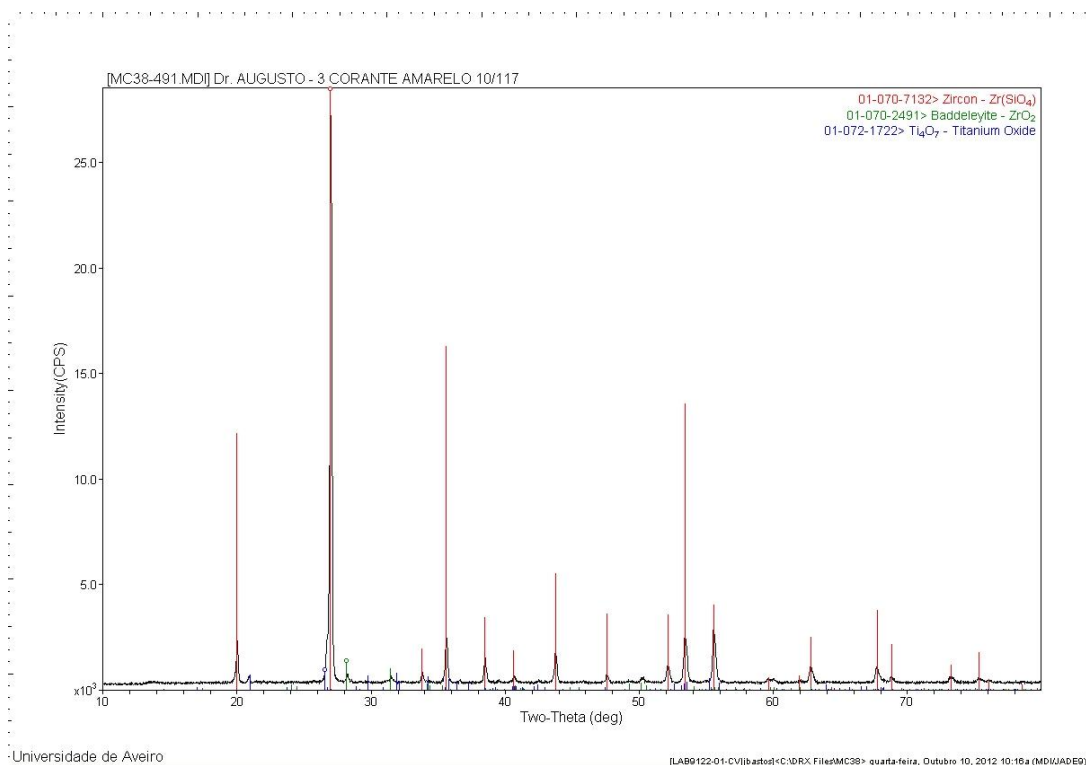
**Figura 27 - Variação da fusibilidade do vidro TR com a temperatura de cozadura.**

Da análise destes resultados verifica-se que entre 1035 °C e 1050°C o vidro TR apresenta menor variação de fusibilidade pelo que será mais estável nesta gama de temperatura de trabalho. Para temperaturas superiores a 1050 °C a fusibilidade aumenta bastante, o que representa uma maior propensão para o aparecimento de bolhas no vidro.

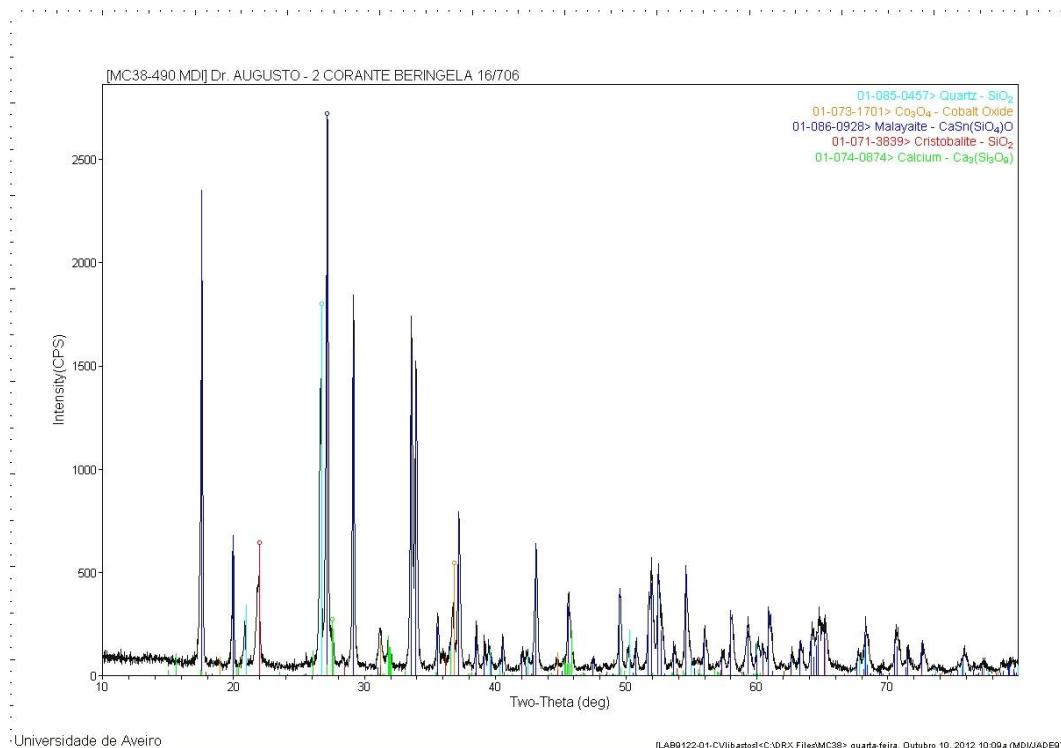
### **3.1.2.2. Corantes**

Foram analisados os dois corantes que entram nas composições dos vidrados compostos de cor amarela e beringela. Segundo informação disponibilizada pelo fornecedor, o corante amarelo é um pigmento de zircónio-praseodímio que se obtém por incorporação de iões de praseodímio numa estrutura de silicato de zircónio, enquanto que o corante beringela é composto por um pigmento azul de cobalto e silício e um pigmento rosa com crómio e estanho, aos quais é adicionado cálcio para ajudar a intensificar a cor e aumentar o intervalo de estabilidade térmica.

Nas figuras 28 e 29 estão representados os resultados das análises por DRX dos dois corantes. No corante amarelo foram identificados os seguintes minerais: silicato de zircónio, óxido de zircónio e óxido de titânio.



**Figura 28 - Difratoograma de raios X obtido no corante amarelo.**

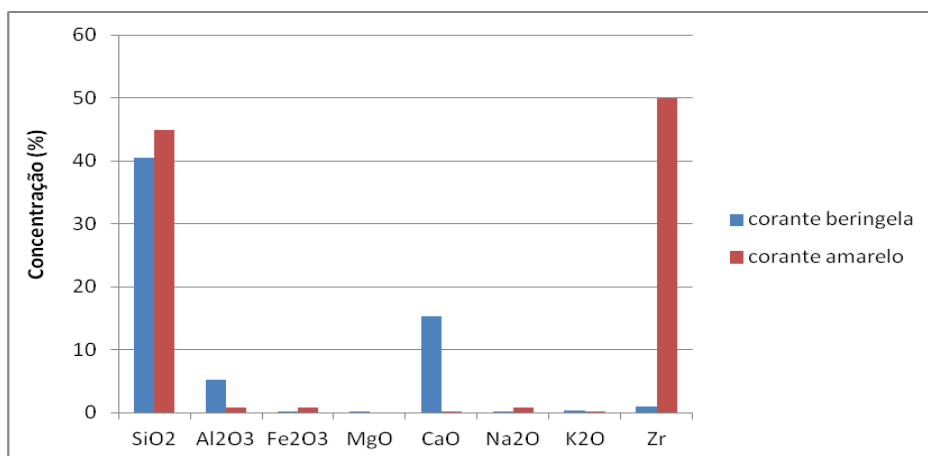


**Figura 29 - Difratoograma de raios X obtido no corante beringela.**

Verifica-se que o corante beringela é mineralogicamente mais complexo que o corante amarelo, o que está de acordo com o facto de resultar da mistura de vários componentes. Os

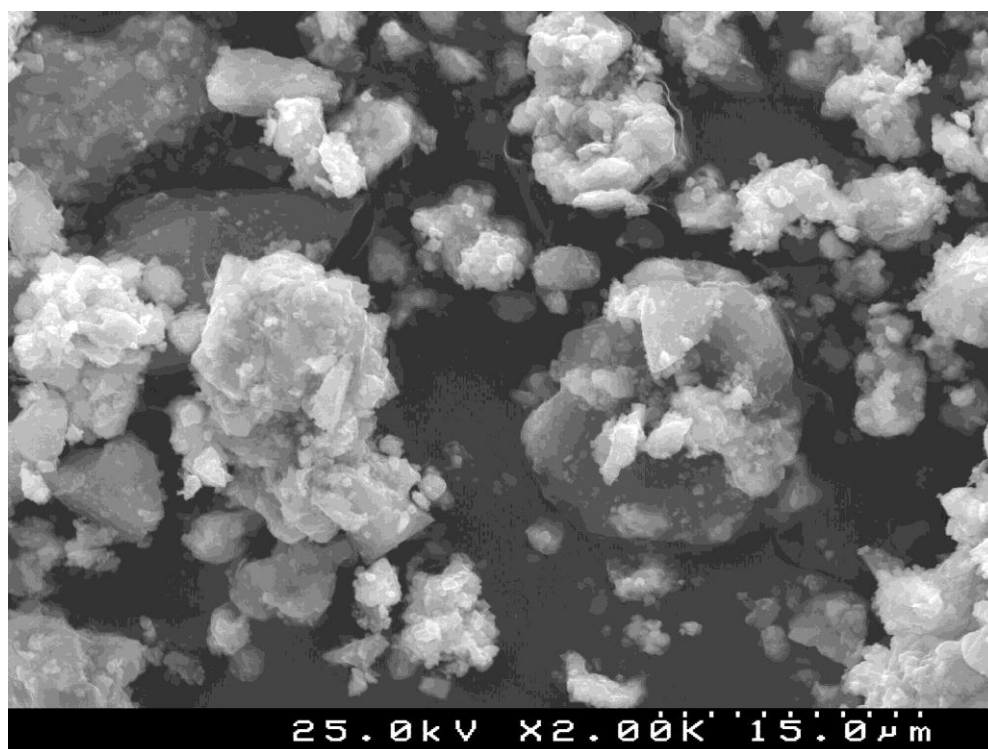


minerais identificados por DRX foram o quartzo, a cristobalite, o silicato de cálcio, o óxido de cobalto (tradicionalmente utilizado como corante azul) e um óxido de silício, cálcio e estanho (provavelmente responsável pela coloração rosa). Na figura 30 representa-se a composição química obtida por ICP dos dois corantes.

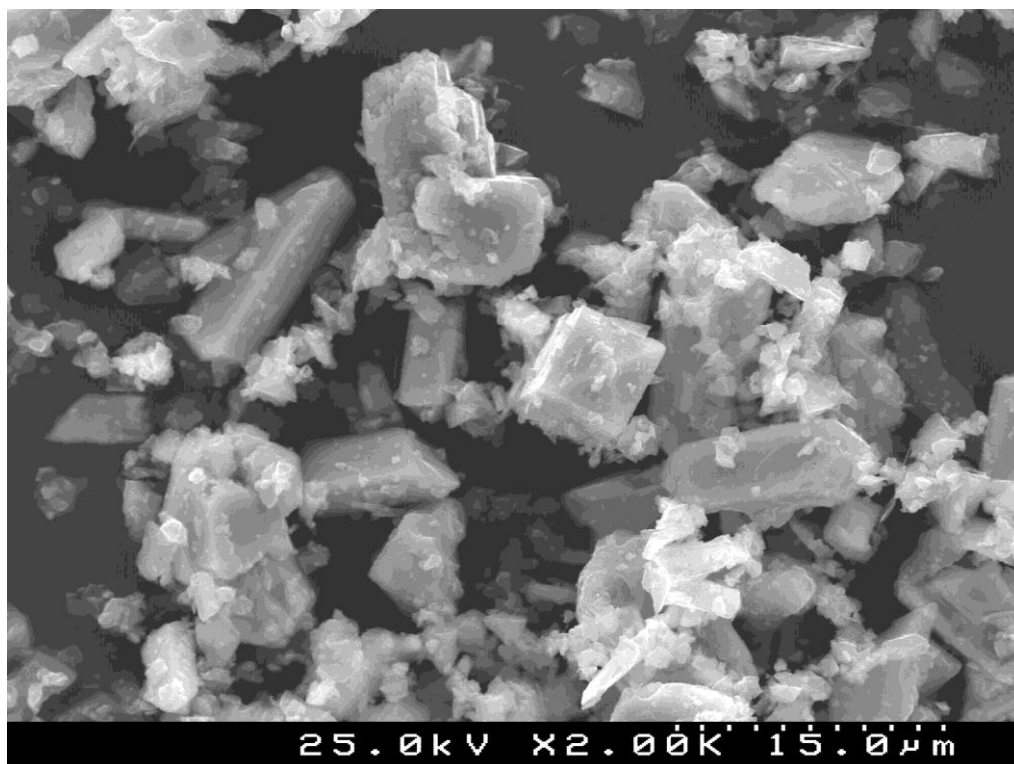


**Figura 30- Composição química obtida por ICP dos corantes amarelo e beringela.**

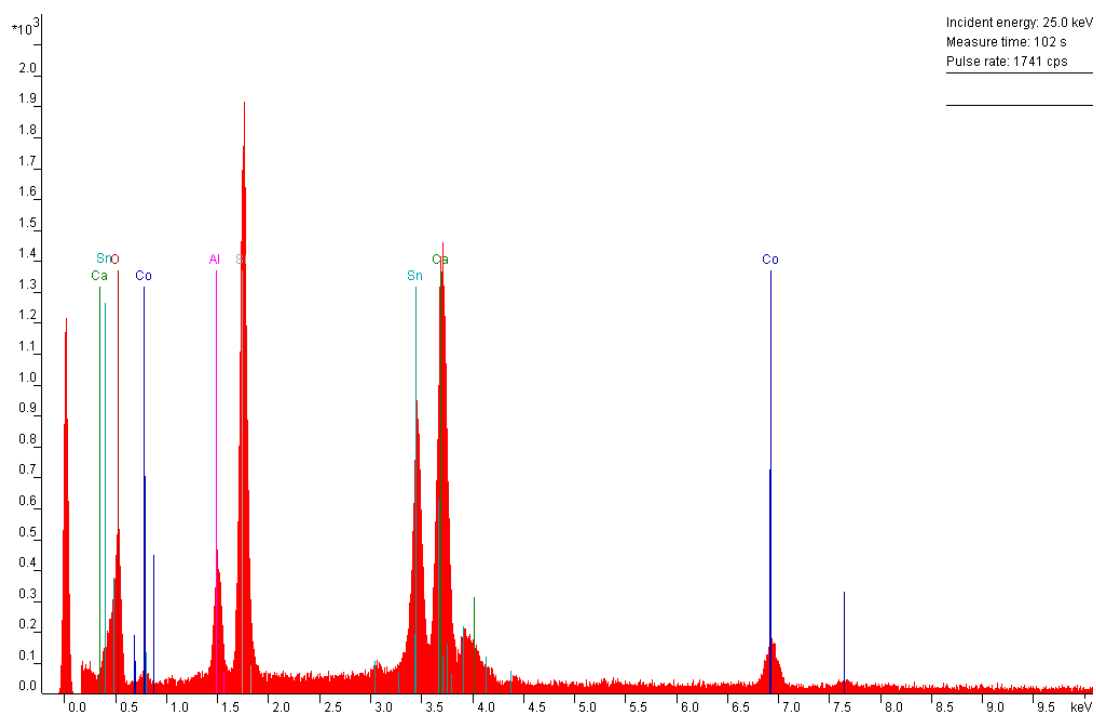
Nas figuras 31 a 34 são apresentadas as imagens e os espectros obtidos por SEM e por EDS nos corantes beringela e amarelo. A análise EDS confirma a presença de estanho e cobalto no primeiro material e de praseodímio no segundo material.



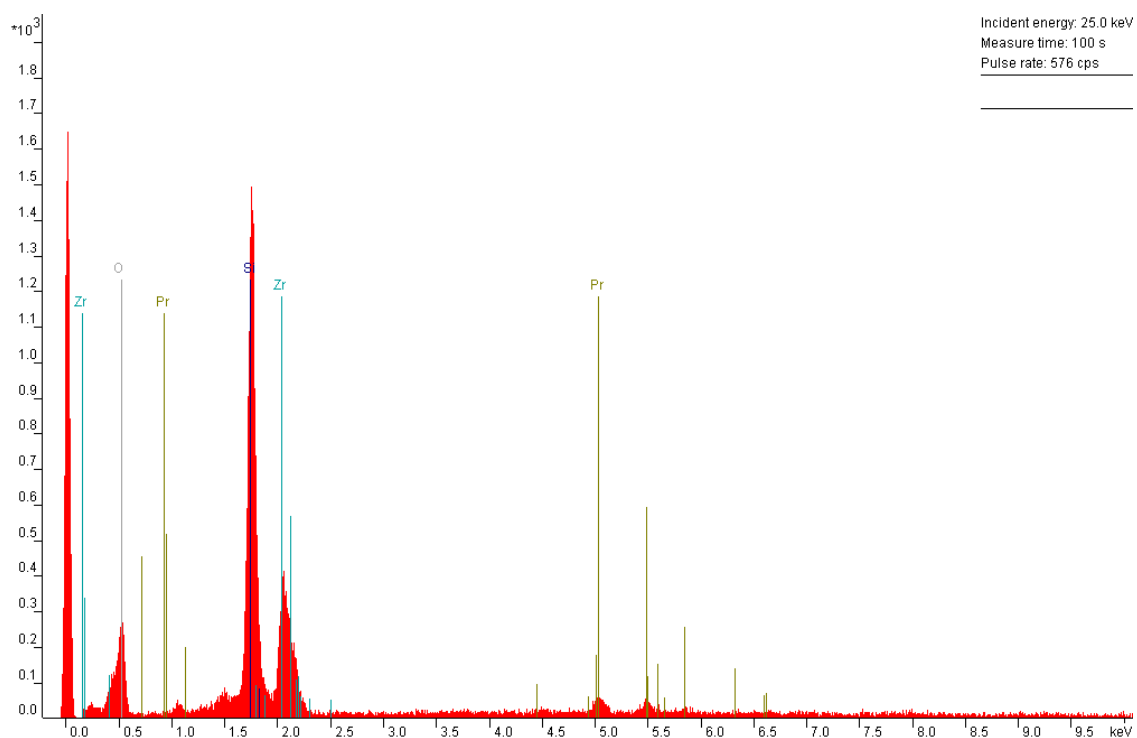
**Figura 31 - Imagem obtida por SEM do corante beringela.**



**Figura 32 - Imagem obtida por SEM do corante amarelo.**



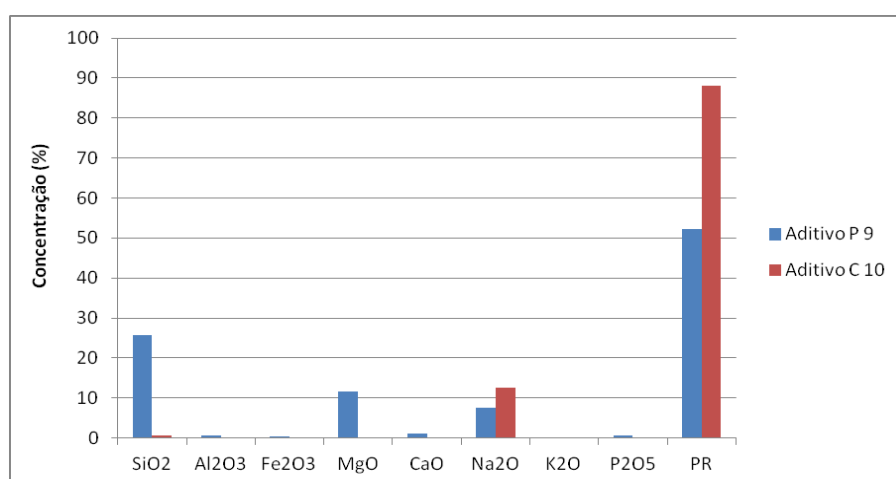
**Figura 33 - Resultado da análise da amostra de corante beringela por EDS.**



**Figura 34 - Resultado da análise á amostra de corante amarelo por EDS.**

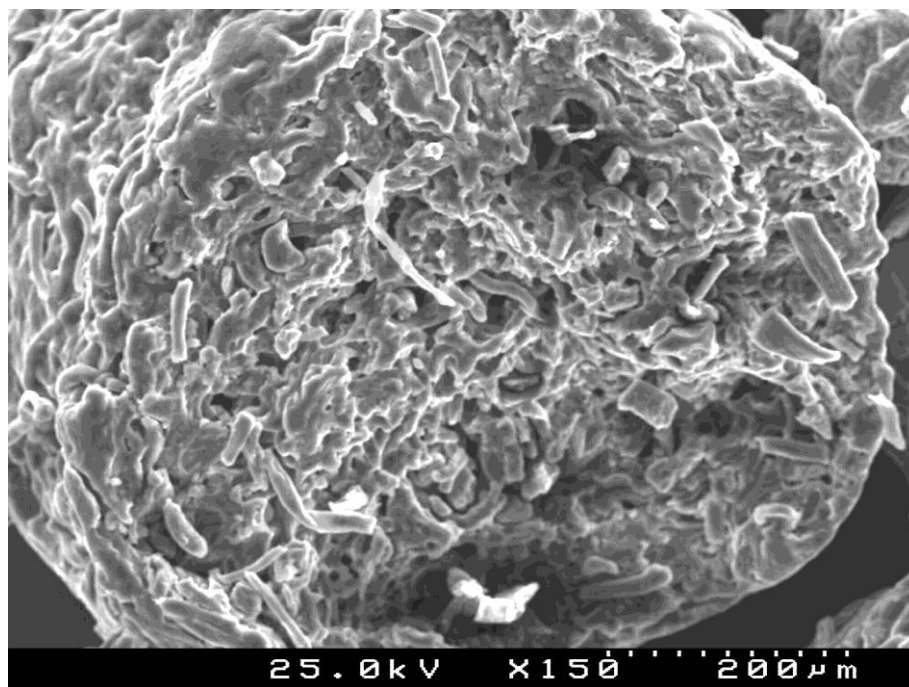
### 3.1.2.3. Aditivos

Na figura 35 são apresentados os resultados das análises ICP aos aditivos P 9 e C 10 que permitem concluir que estes compostos são maioritariamente constituídos por materiais que queimam durante a cozedura, sendo os teores em alcalinos e alcalino-terrosos relativamente reduzidos.

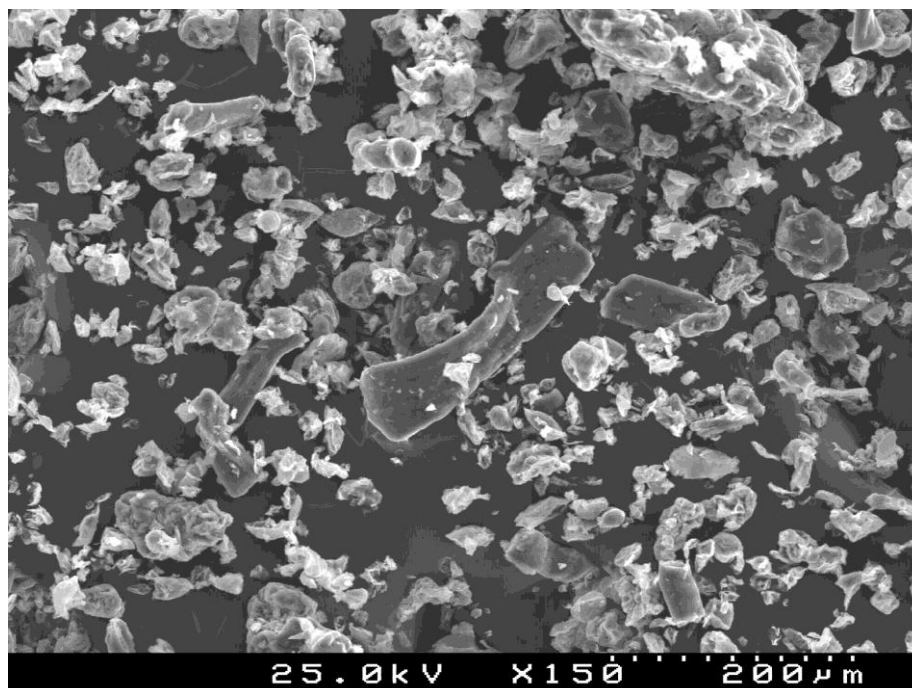


**Figura 35 - Composição química dos aditivos P 9 e C 10 utilizados em todos os vidrados de produção.**

Nas figuras 36 e 37 são apresentadas as imagens SEM dos aditivos estudados onde se pode verificar que o aditivo C 10 é formado por aglomerados arredondados de partículas mais pequenas e o aditivo P 9 é composto por partículas mais pequenas e de geometria variável.



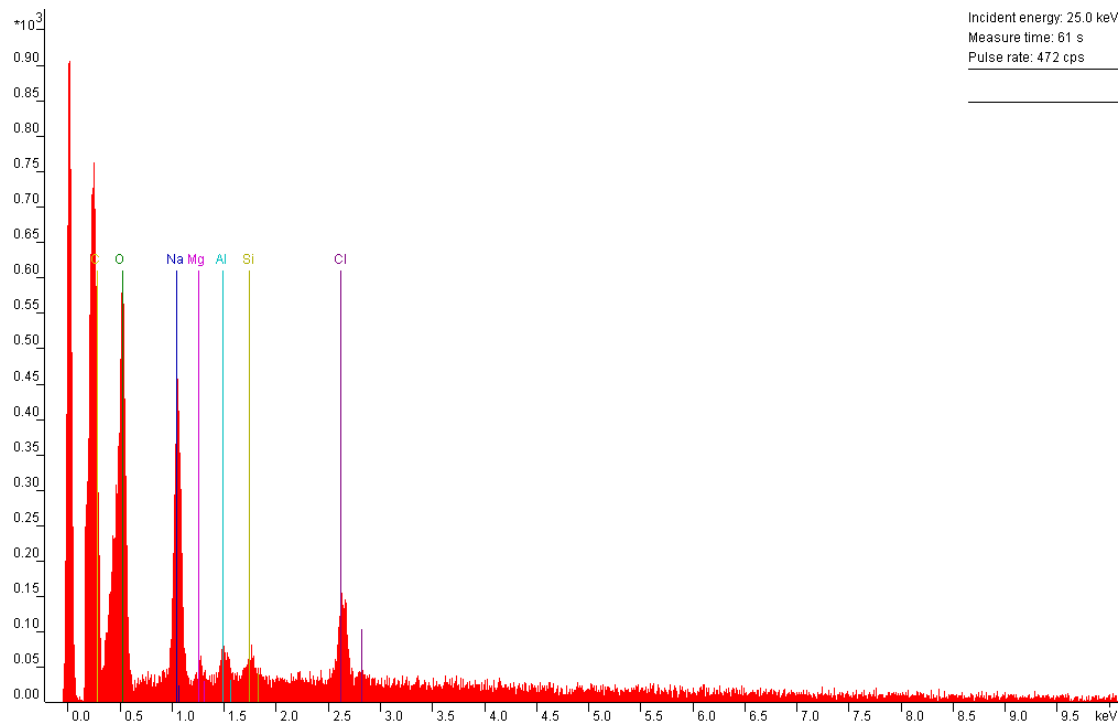
**Figura 36 - Imagem obtida por SEM do aditivo C10.**



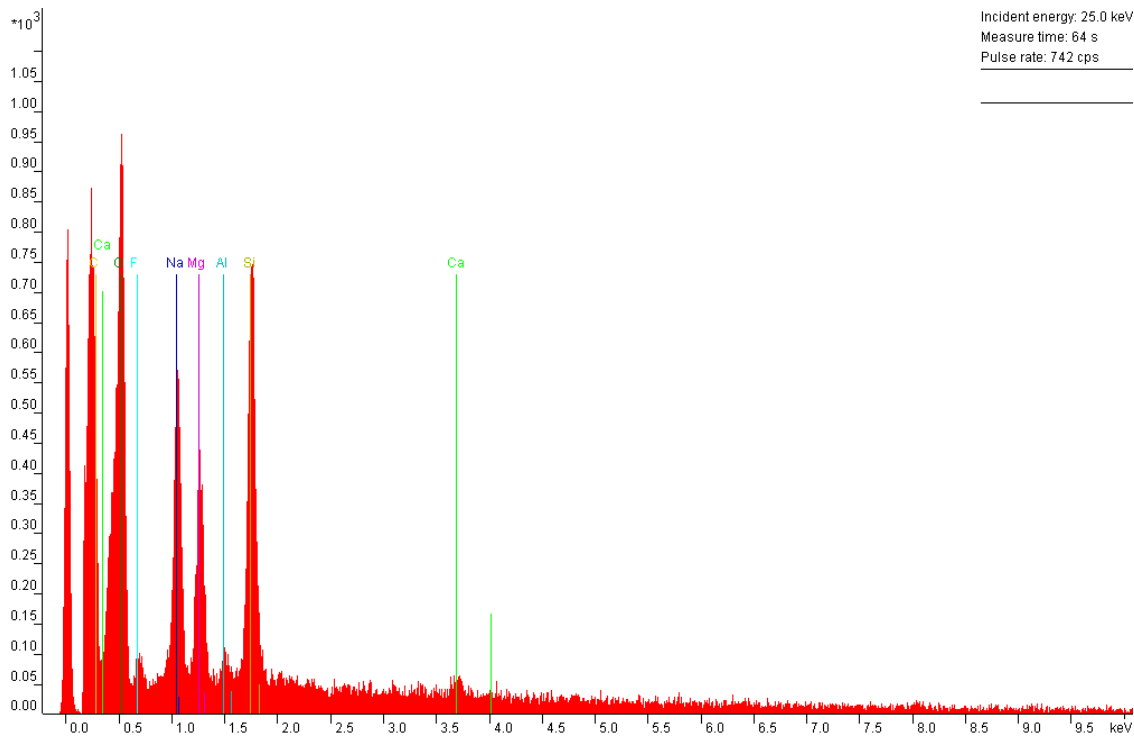
**Figura 37 - Imagem obtida por SEM do aditivo P9.**

Nas figuras 38 e 39 apresentam-se os resultados das análises EDS que mostram que estes compostos são constituídos essencialmente por oxigénio, sódio, magnésio, silício, cálcio

e alumínio. Verifica-se também que o aditivo P 9 é mais rico em silício e em cálcio que o aditivo C 10 e que este último possui concentrações relativamente elevadas de cloro.



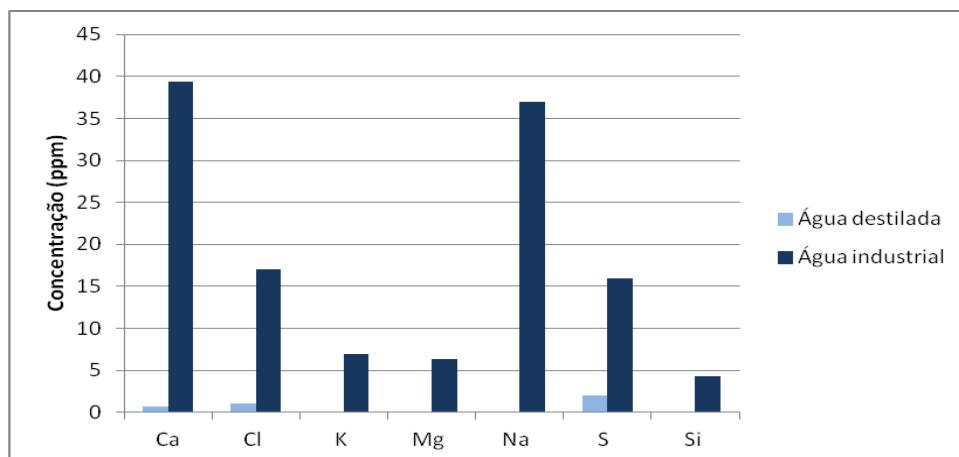
**Figura 38 - Resultado da análise por EDS ao aditivo C 10.**



**Figura 39 - Resultado da análise por EDS ao aditivo P 9.**

### 3.1.3. Água

Na figura 40 são apresentadas as análise químicas por ICP à água industrial, utilizada no processo produtivo da unidade de faiança da VA, e à água destilada, utilizada em alguns ensaios.



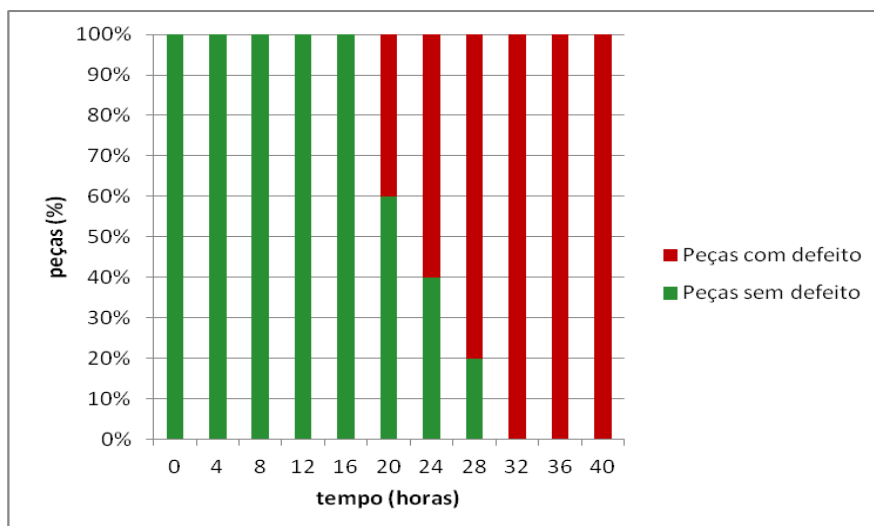
**Figura 40 - Resultados da análise ICP às águas industrial e destilada.**

Na água industrial, os elementos presentes são Ca, Na, Cl, S, K, Mg e Si, numa concentração bastante superior aos detetados na água destilada. Este resultado está de acordo com o esperado, pois a água industrial sendo captada do subsolo transporta os componentes resultantes do processo de lixiviação dos minerais com que contacta.

## 3.2. Estudo da influência das condições de processamento na ocorrência do refervido

### 3.2.1. Influência do tempo das peças em parque entre vidragem e cozedura de vidrado

Cozeram-se peças vidradas com diferente tempo de armazenagem após vidragem. Para cada tempo de armazenamento cozeu-se uma pilha de 5 pratos e analisou-se a ocorrência do defeito refervido, estando os resultados apresentados na figura 41.



**Figura 41 - Relação entre tempo das peças em parque após vidragem e antes da cozedura do vidrado, e o aparecimento do defeito “refervido”. A cada intervalo de tempo cozeram-se 5 peças.**

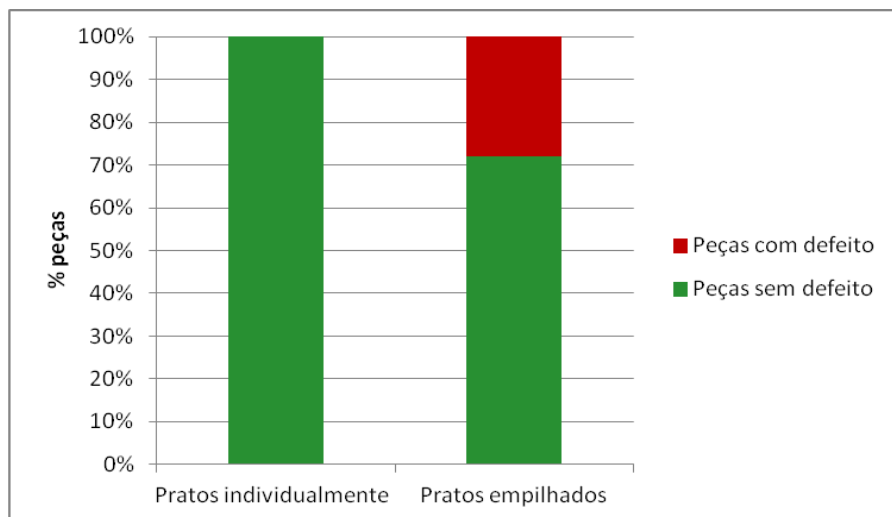
Verifica-se que após 20 horas de armazenamento entre a vidragem e a cozedura aparece o defeito, intensificando-se à medida que aumenta o tempo de armazenamento.

Estes resultados indicam que uma forma de evitar a ocorrência do defeito fervido será a limitação do tempo das peças em parque até a um máximo de 16 horas. No entanto, esta solução é demasiado restritiva em termos de planeamento de produção. A fábrica vidra peças 5 dias por semana e coze 7 dias por semana pelo que terão que existir sempre peças com mais de 16 horas em stock após vidragem para que seja possível alimentar o forno no fim de semana.

A compatibilização entre a limitação do tempo em parque e as necessidades do forno de vidrado poderá passar por uma seleção das peças e cores de vidrados que apresentem mais frequentemente o defeito, através da elaboração de um plano detalhado de vidragem e cozedura destas peças.

### **3.1.1. Influência das condições de secagem das peças após vidragem**

Os resultados dos pratos vidrados nas mesmas condições mas armazenados antes da cozedura do vidrado de forma diferente (individualmente e empilhados) é apresentado na figura 42.



**Figura 42 - Ocorrência do defeito *refervido* em peças armazenadas antes da cozedura do vidrado de forma individual (pratos individualmente) e empilhados (pratos empilhados).**

Quando os pratos vidrados são armazenados individualmente, sem qualquer obstrução da superfície de secagem, o defeito *refervido* não ocorre. A evaporação da água de secagem é mais uniforme, o que evita a acumulação de sais em pontos preferenciais da peça.

Com o resultado deste ensaio, confirma-se que a área de superfície da peça exposta ao ar de secagem é importante para o aparecimento do defeito, o que leva a concluir que o defeito é favorecido por uma secagem não uniforme das peças vidradas. Esta conclusão é também sustentada pelo resultado obtido no prato vidrado e envolvido em plástico, conforme a Figura 11. Com efeito, após secagem durante 5 dias e cozedura o aspeto visual da peça submetida a este ensaio é o que se mostra na figura 43.



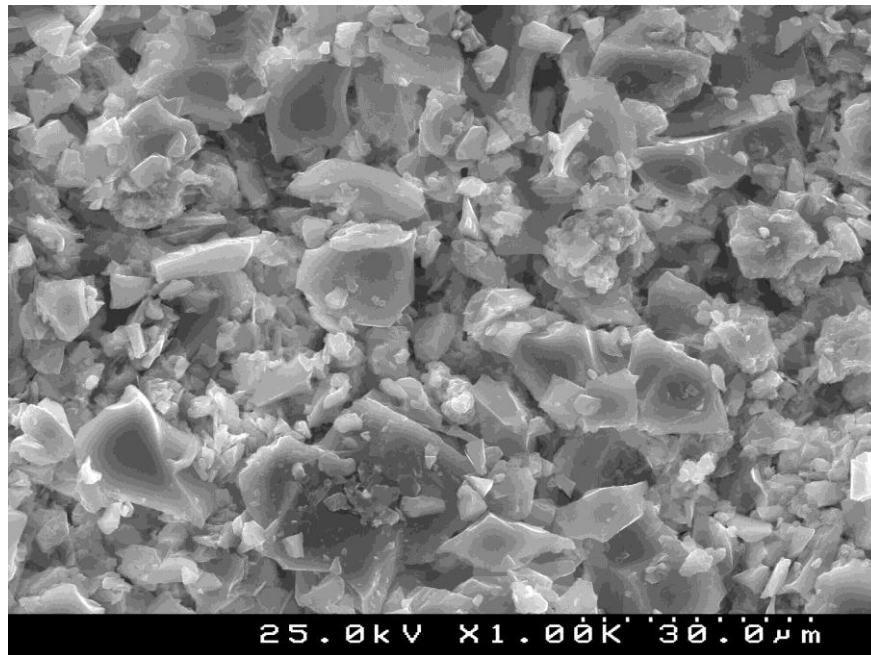
**Figura 43 - Imagem de peça com defeito *refervido* ao centro. Após vidragem esta peça foi envolvida em plástico com um orifício de secagem na zona onde o defeito é visível.**

Na imagem, é visível o defeito que ocorreu precisamente na zona da peça que coincide com o orifício no saco de plástico que envolveu a peça após vidragem. A zona do prato com o

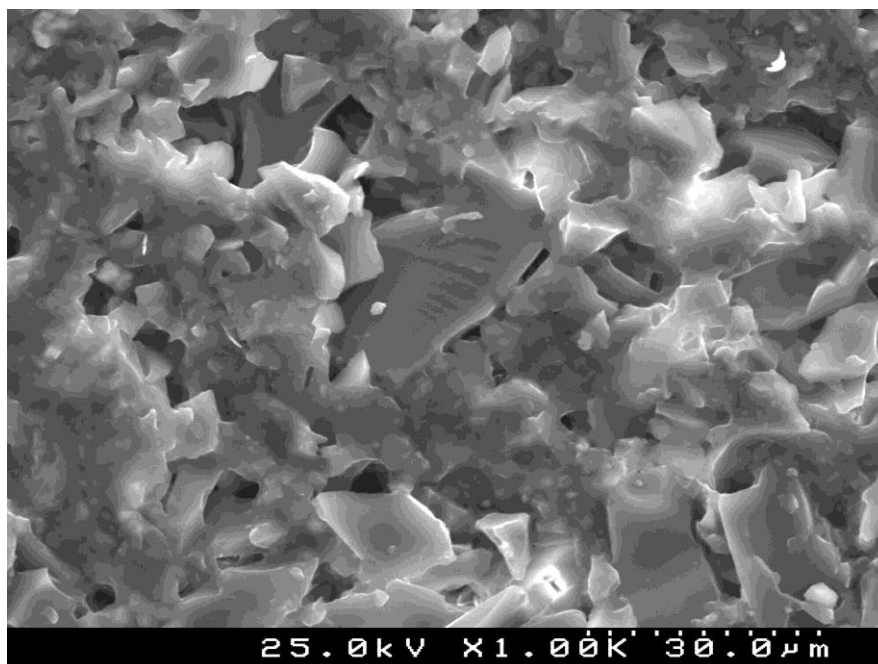


orifício é a área da superfície da peça onde ocorreu evaporação preferencial da água absorvida no processo de vidragem. Juntamente com o escoamento de água do interior para o exterior da peça, ocorreu o transporte dos componentes responsáveis pelo aparecimento do defeito.

Nas figuras 44 e 45 apresentam-se imagens de SEM das amostras cruas na zona do vidrado próximo do bordo da peça (zona sem defeito) e onde ocorreu a secagem preferencial (zona do defeito).

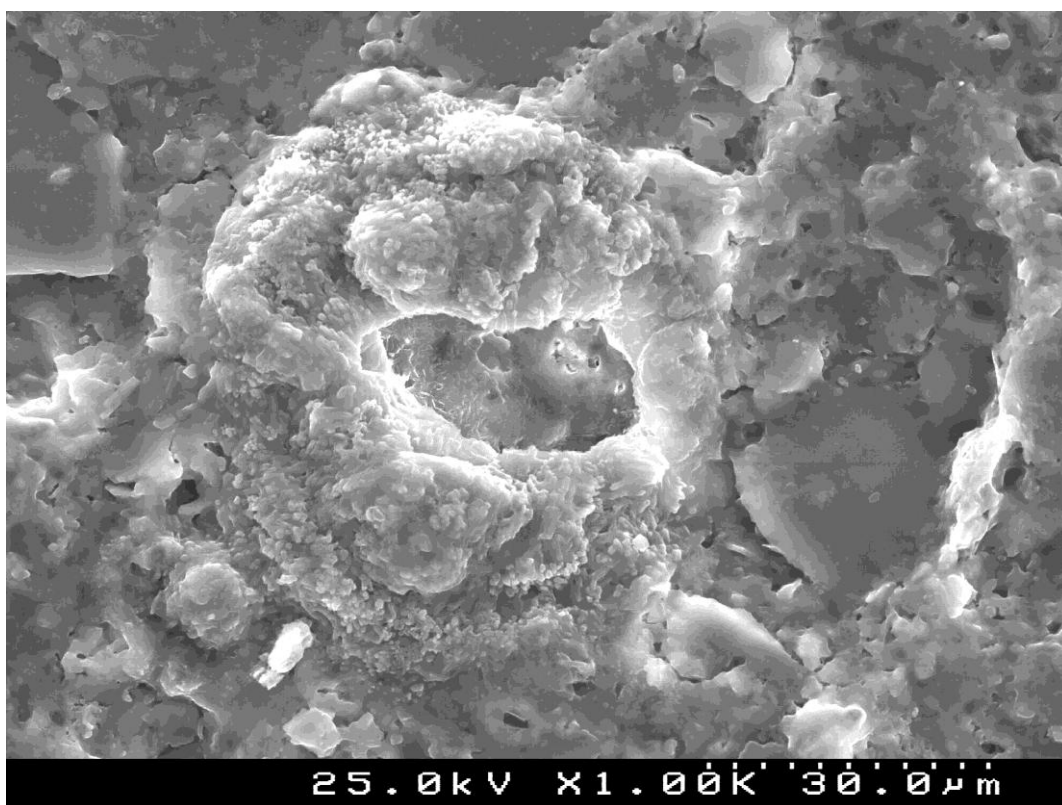


**Figura 44 - Imagem de SEM do vidrado cru numa peça submetida a secagem não uniforme na zona de secagem não preferencial.**

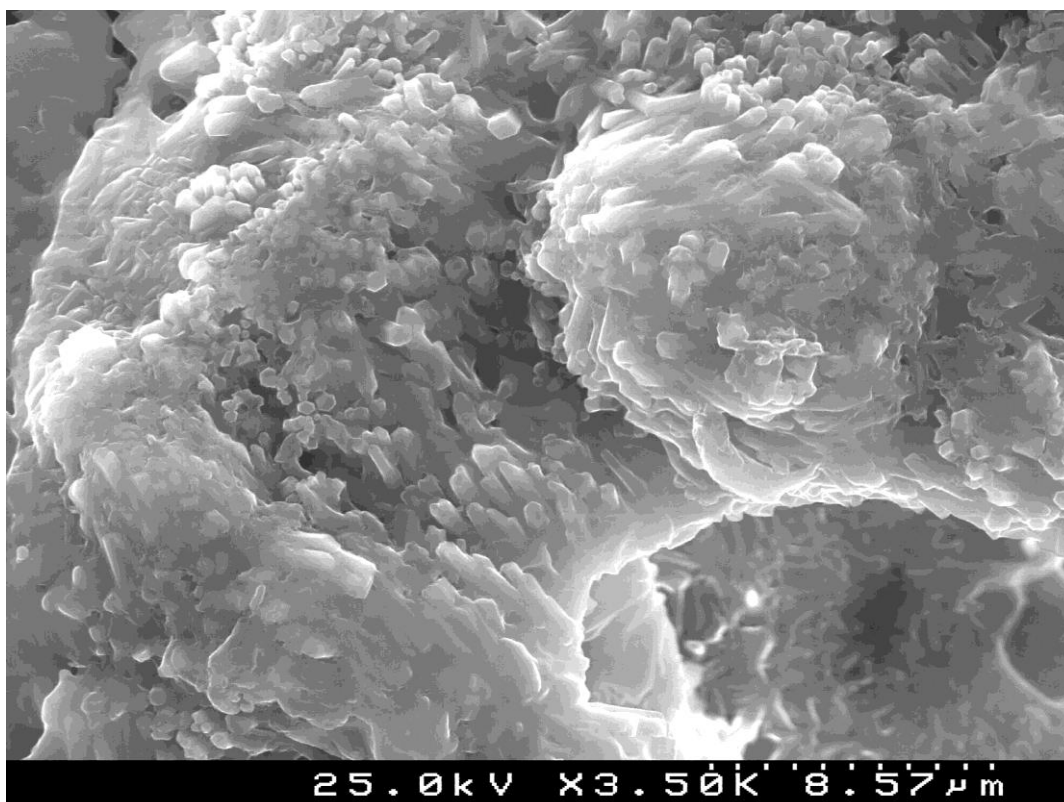


**Figura 45 – Imagem de SEM do vidrado cru numa peça submetida a secagem não uniforme na zona de secagem preferencial (defeito).**

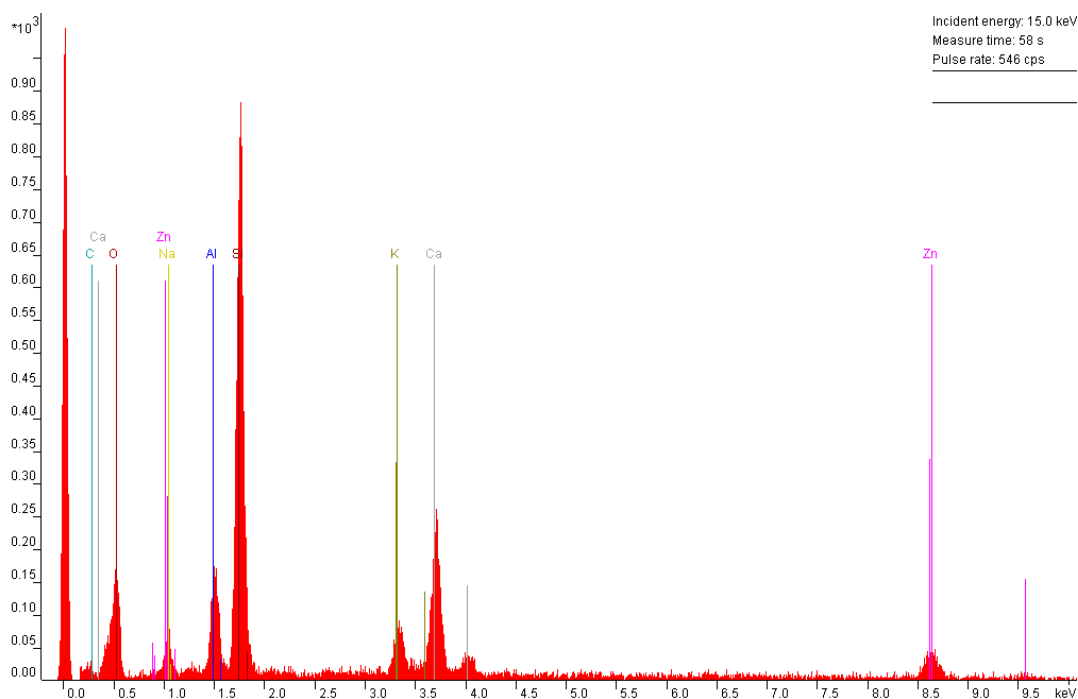
Da análise das imagens anteriores, pode observar-se uma maior compactação na zona onde ocorreu a secagem preferencial, sugerindo a ocorrência de transporte e deposição na superfície de materiais durante a secagem da peça. Para identificação destes materiais recolheu-se água sobrenadante de um vidro beringela deixado em repouso durante quatro meses e imergiu-se nela um prato chacoado que foi de seguida colocado dentro de um saco plástico com um orifício, para promover secagem não uniforme da peça (conforme se pode ver na Figura 11). De seguida realizaram-se análises por SEM e EDS na zona onde ocorreu secagem preferencial que permitiram detetar a presença de depósitos ricos em cálcio na superfície da amostra após secagem (figuras 46 a 49). Isto mostra que a secagem pode originar a migração de sais solúveis para a superfície da peça e que, no caso da secagem não uniforme, estes compostos podem acumular-se preferencialmente em determinados locais da superfície do suporte cerâmico.



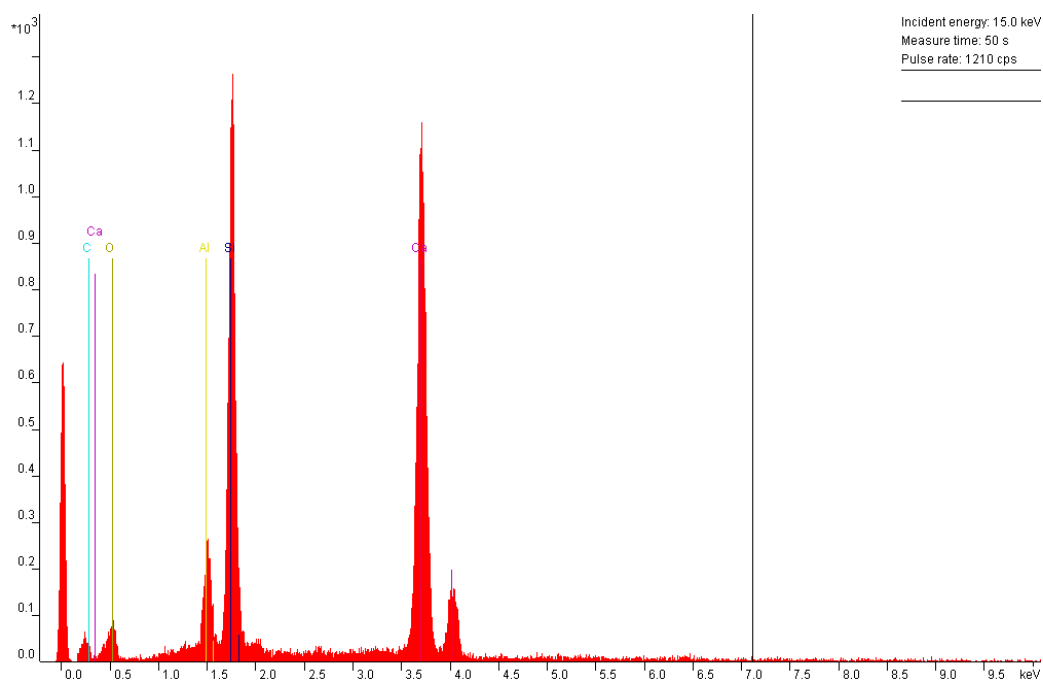
**Figura 46 - Imagem obtida por SEM da zona da superfície da peça submetida a secagem não uniforme, depois de ter sido embebida em água de suspensão do vidro beringela. Esta imagem foi obtida na zona de secagem preferencial, onde se pode observar a presença de um depósito rico em cálcio.**



**Figura 47 - Pormenor da imagem anterior- depósito rico em cálcio.**

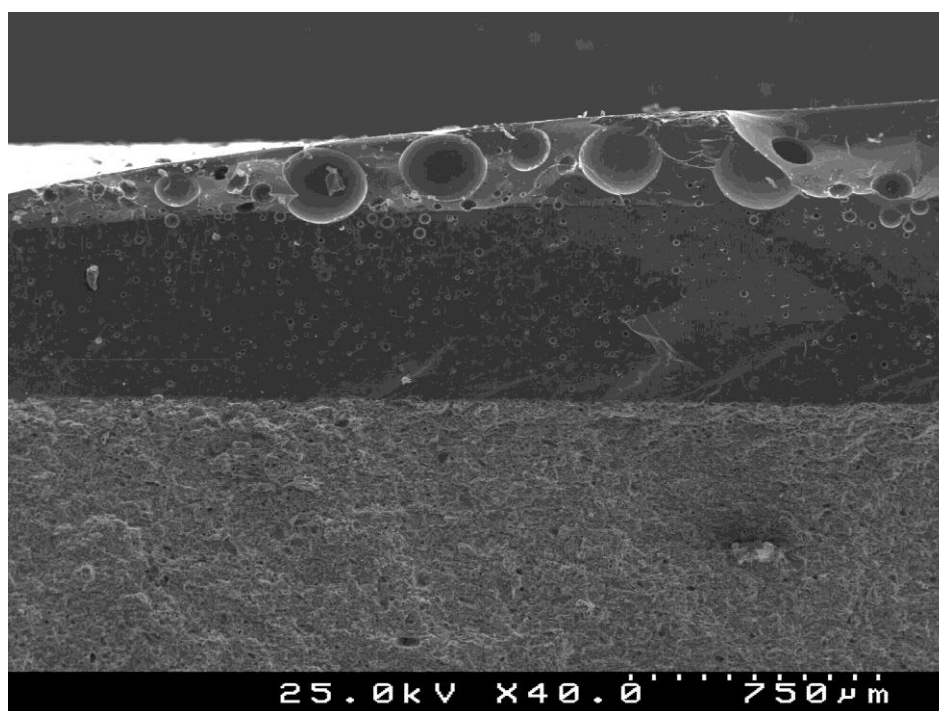


**Figura 48 - Resultado da análise EDS feita na superfície de uma peça vidrada a beringela onde não ocorreu o defeito.**



**Figura 49 - Resultado da análise por EDS ao depósito de secagem de um prato chacoado que tinha sido embebido em água de suspensão do vidro beringela e posteriormente submetido a secagem preferencial.**

As imagens obtidas por SEM na interface da peça após cozedura do vidro apresentadas nas figuras 50 a 52 permitem observar a presença de bolhas de grande dimensão próximo da superfície do vidro (figura 50), cuja ascensão deverá originar o vidro picado típico do defeito, mas não permite detetar diferenças na microestrutura da interface na zona do defeito (figura 51) relativamente a zonas sem defeito (figura 52).



**Figura 50 - Imagem SEM de corte da peça cozida próximo da zona onde ocorreu defeito refervido.**

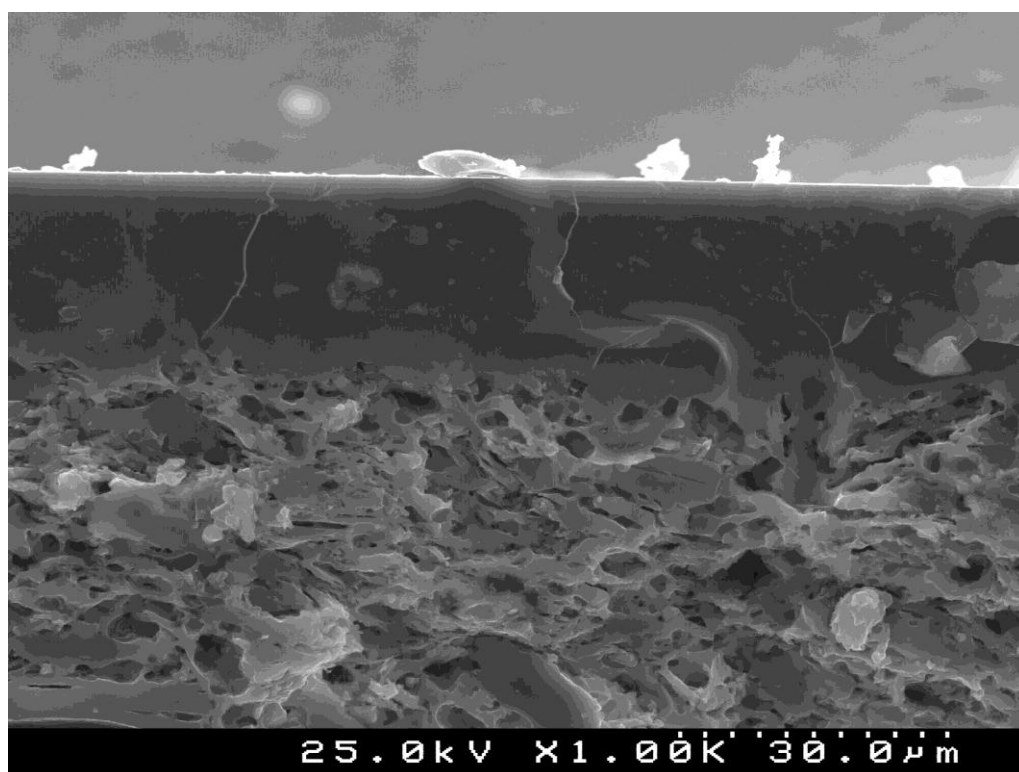


Figura 51 - Imagem obtida por SEM da interface da peça cozida na zona onde ocorreu o defeito.

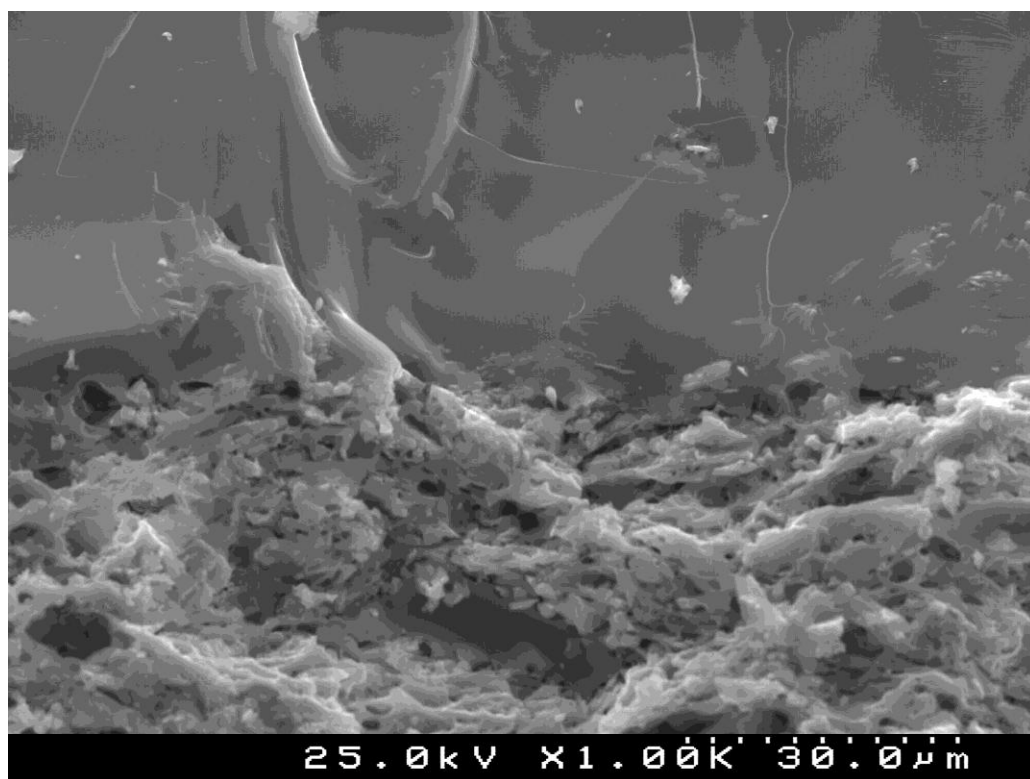


Figura 52 - Imagem obtida por SEM da interface da peça cozida na zona sem defeito.

### 3.3. Determinação da origem dos sais solúveis

#### 3.3.1. Água utilizada no processo

Na figura 53 é apresentada a frequência relativa de ocorrência do defeito em peças produzidas com pasta preparada com água com diferentes origens (Vagos e Oiã), podendo verificar-se que a substituição da água de preparação de pasta não diminuiu significativamente o problema.

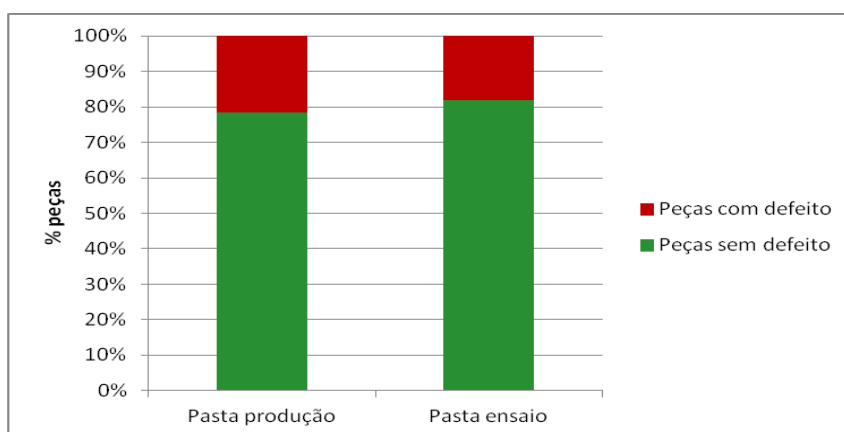


Figura 53 - Ocorrência do defeito *refervido* em peças produzidas com pasta preparada com água de Vagos (pasta produção) e de Oiã (pasta ensaio).

Os resultados para a água de esponjamento na operação de acabamento são os apresentados na figura 54. Também neste caso, pode constatar-se que a substituição da água industrial (pasta de produção) por água da rede municipal (pasta de ensaio) no acabamento das peças não reduziu significativamente o problema

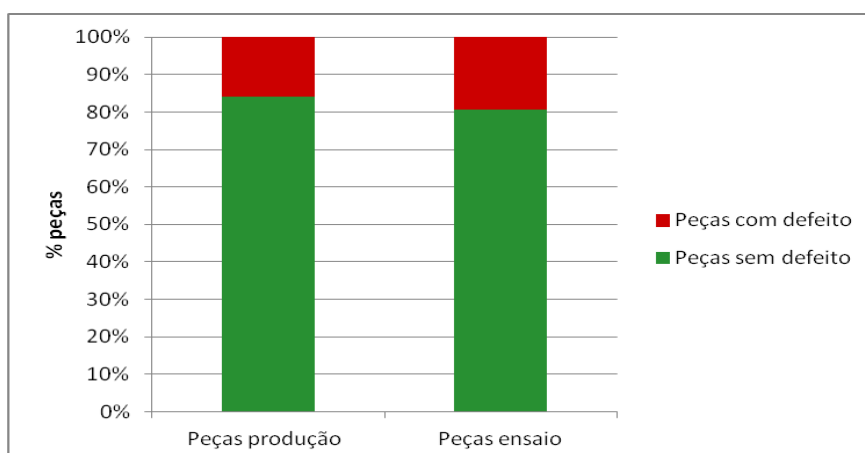
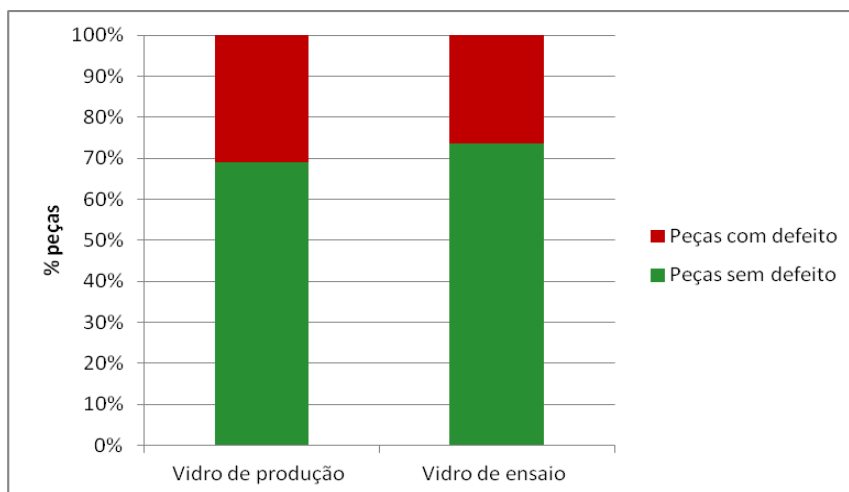


Figura 54 - Ocorrência do defeito *refervido* em peças esponjadas com água industrial (peças de produção) e com água da rede municipal (peças ensaio).

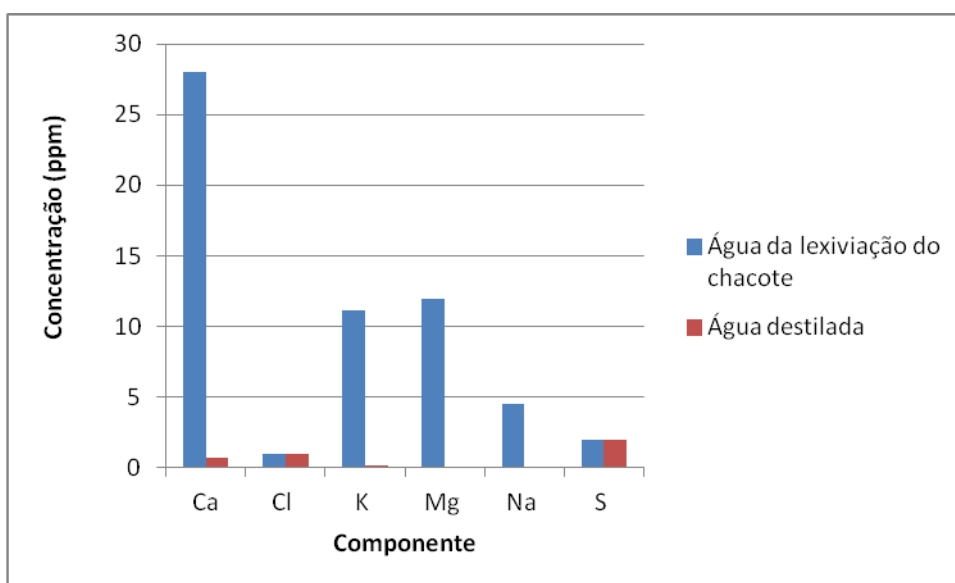
Na figura 55 apresenta-se a frequência relativa de ocorrência do defeito em peças vidradas com vidrados preparados com água de diferentes origens. A substituição da água industrial por água desionizada não reduziu significativamente o problema do *refervido*, o que significa que a qualidade da água utilizada não é determinante para o aparecimento do defeito.



**Figura 55 - Ocorrência do defeito *refervido* em peças vidradas com vidro preparado com água industrial (vidro de produção) e água desionizada (vidro de ensaio).**

### 3.3.2. Suporte cerâmico

Na figura 56, estão representados os resultados da análise química a amostras de água destilada e água resultante da lixiviação do chacote moído durante 8 dias.



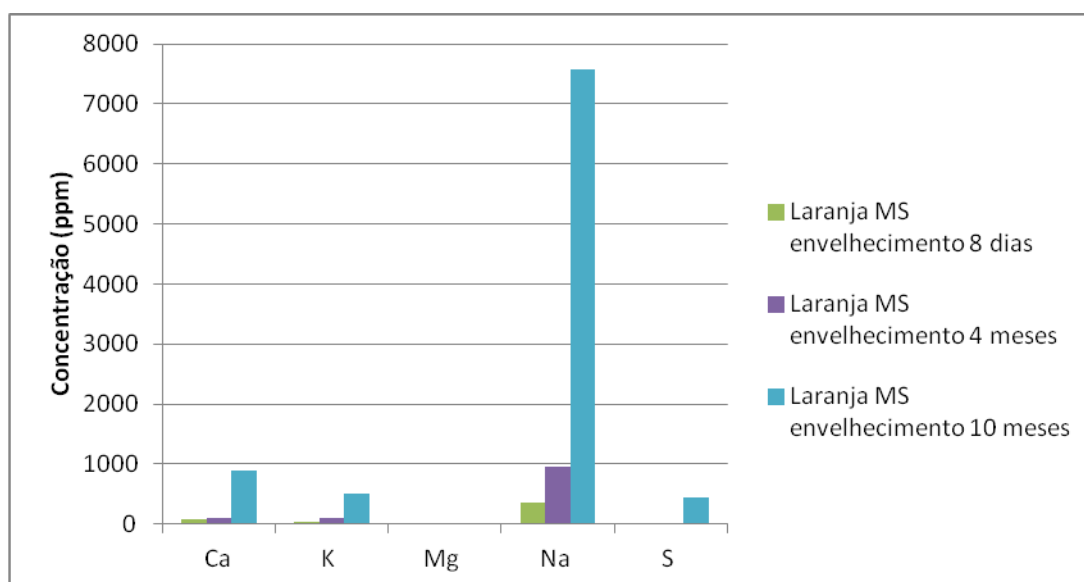
**Figura 56 - Resultado da análise química feita por ICP a amostras de água de lavagem do chacote e água destilada.**



Verifica-se que o chacote, quando em contato com água destilada, liberta quantidades significativas de Ca, K, Mg e Na. Deve ter-se em conta que estes elementos foram diluídos em água destilada numa proporção de 1:1 (1 gr de água destilada para 1 gr de chacota) o que significa que os teores destes iões existentes numa peça chacotada serão proporcionais à sua massa

### 3.3.3. Vidrado

Na figura 57, representa-se o resultado da análise química por ICP a amostras de vidrado após diferentes tempos de preparação (envelhecimento).



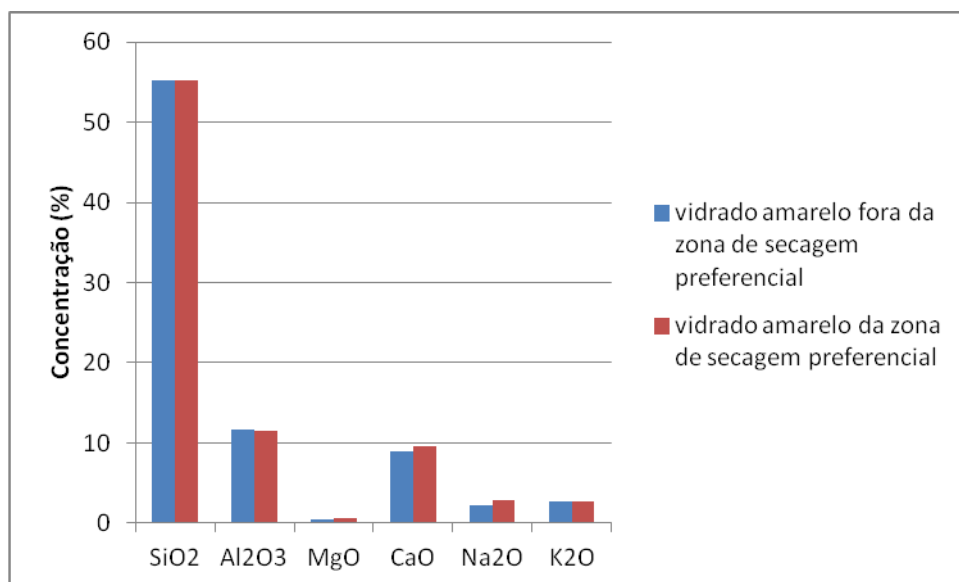
**Figura 57 - Resultado das análises ICP do sobrenadante do vidrado laranja MS com tempos de preparação (envelhecimento) diferentes.**

Verifica-se que, o envelhecimento do vidrado laranja MS faz aumentar significativamente os teores em Na, Ca, K, e S no sobrenadante. Este resultado mostra que os materiais presentes na composição do vidrado sofrem dissolução ao longo do tempo, libertando para a água de suspensão os elementos referidos que poderão ser depositados sob a forma de sais na superfície da peça, durante o processo de secagem.

Na figura 58, apresentam-se os resultados das análises químicas realizadas a duas amostras de vidrado amarelo. A recolha destas duas amostras de vidrado fez-se numa peça vidrada submetida a secagem não uniforme. Antes da recolha das amostras para análise, a peça foi vidrada e seca envolvida em plástico com um orifício de secagem (ver Figura 11). A



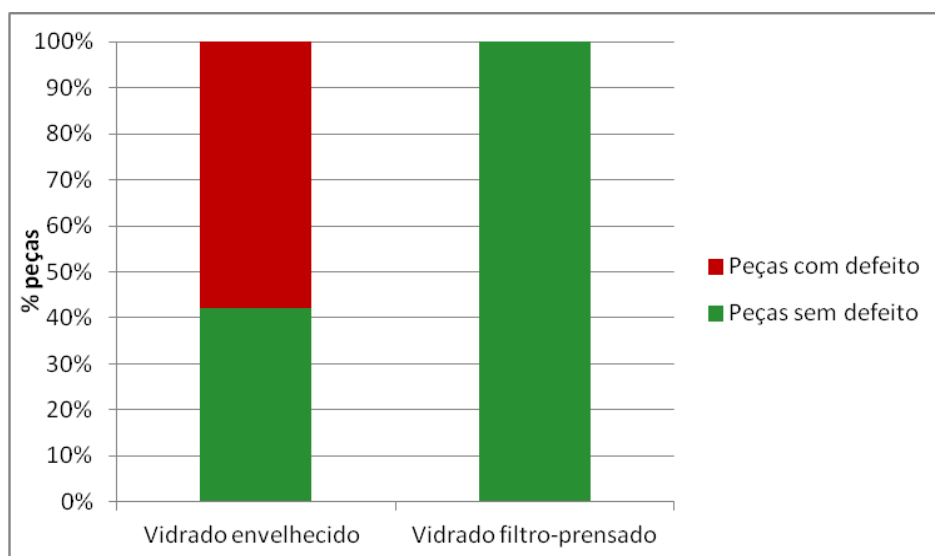
amostra “vidrado amarelo fora da zona de secagem” foi retirada da zona da peça envolvida em plástico e a amostra “vidrado amarelo zona de secagem” foi retirada da zona de secagem preferencial da peça definida pelo orifício do plástico.



**Figura 58 - Composição química obtida por ICP do vidrado amarelo sol retirado de duas zonas de diferente secagem da peça vidrada.**

Verifica-se que os teores em óxidos alcalinos e alcalino-terrosos na amostra de vidrado onde ocorreu a secagem preferencial são superiores aos valores registados fora da zona de secagem. É de referir que as amostras utilizadas nestas análises incluíram diferentes camadas de vidrado, da superfície do vidrado até à interface com o suporte cerâmico. Se a deposição de sais solúveis ocorrer preferencialmente na interface suporte-vidrado, isto significa que as diferenças entre as duas zonas de secagem estarão, provavelmente, subavaliadas e que o enriquecimento em sais solúveis na zona de secagem preferencial é bastante superior ao apresentado na figura anterior.

A percentagem de peças com defeito refervido após cozedura do vidrado envelhecido durante 3 meses e de peças com o mesmo vidrado, mas em que foi substituída a água da suspensão por água industrial através de uma operação de filtro-prensagem, é apresentada na figura 59.



**Figura 59 - Ocorrência relativa do defeito *refervido* em peças vidradas com vidrado envelhecido durante 3 meses antes (vidrado envelhecido) e após (vidrado filtro-prensado) operação de filtro-prensagem e acerto da densidade da suspensão com água industrial.**

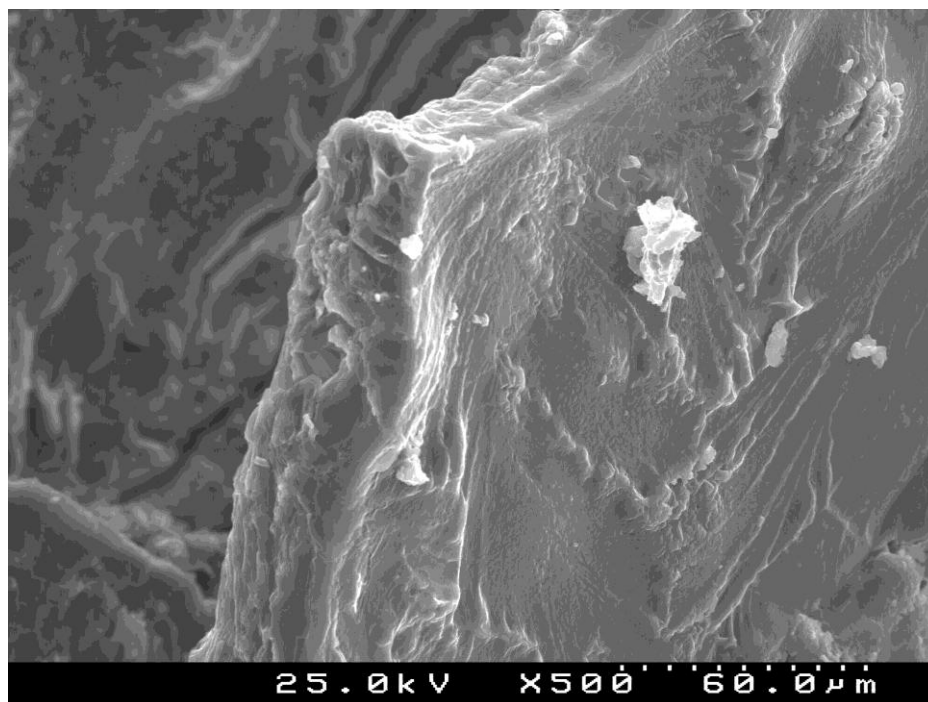
Como se pode verificar, a operação de filtro-prensagem do vidrado conduziu a uma eliminação completa do defeito. Este resultado indica que a origem do *refervido* estará principalmente relacionado com a composição da água do vidrado envelhecido, que foi eliminada durante a operação de filtro-prensagem.

Como já se constatou na análise às amostras de água de suspensão de vidrado envelhecido, a concentração de elementos alcalinos e alcalino-terrosos no líquido suspensor vai aumentando com o tempo, o que significa que os materiais sólidos presentes vão ficando progressivamente com menor concentração de materiais mais facilmente solúveis. Durante a filtro-prensagem do vidrado, ocorre eliminação de grande parte dos sais presentes na suspensão. A adição posterior de água industrial permite obter uma suspensão de vidrado praticamente isenta de compostos solúveis e as peças vidradas não desenvolvem o defeito *refervido*.

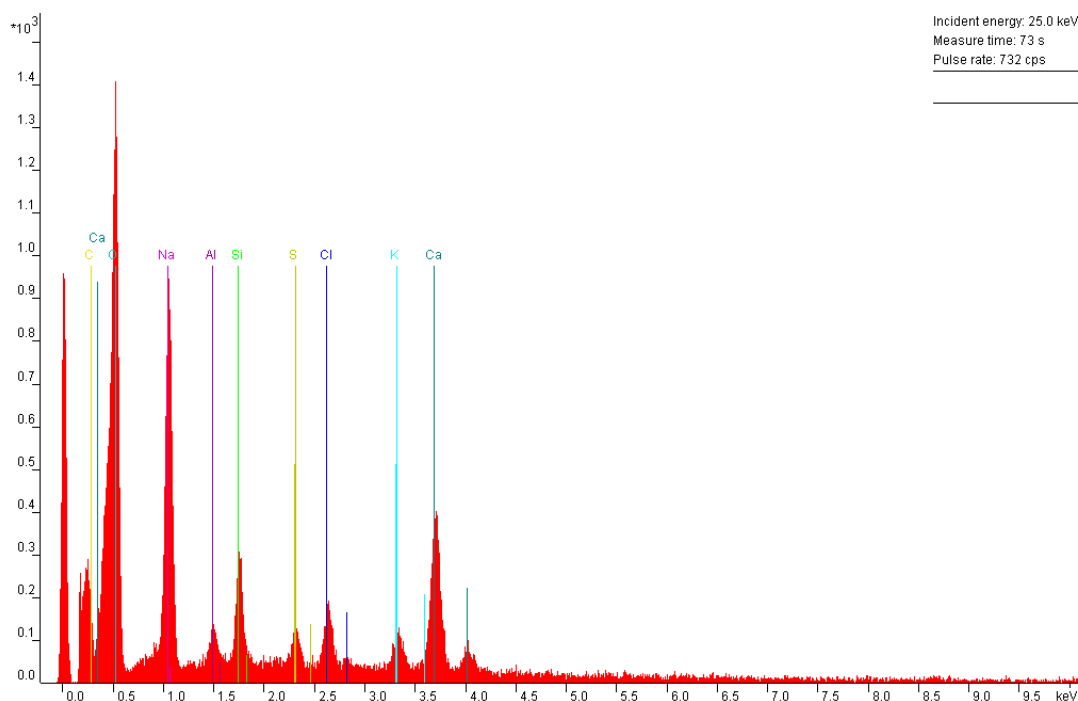
Isto sugere que o defeito *refervido* tem origem em elementos alcalinos e alcalino-terrosos que estão presentes na água de suspensão dos vidrados e que são arrastados pela água durante o processo de secagem até às zonas de evaporação onde são depositados.

Para confirmar esta hipótese, analisou-se o resíduo sólido obtido por secagem do sobrenadante do vidrado beringela com quatro meses de repouso. Para a obtenção deste resíduo recolheu-se aproximadamente um litro de sobrenadante do vidrado beringela após preparação e repouso da suspensão durante, aproximadamente, quatro meses. Colocou-se esse sobrenadante numa taça e submeteu-se a secagem em estufa a 110 °C, até que toda a água se tivesse evaporado.

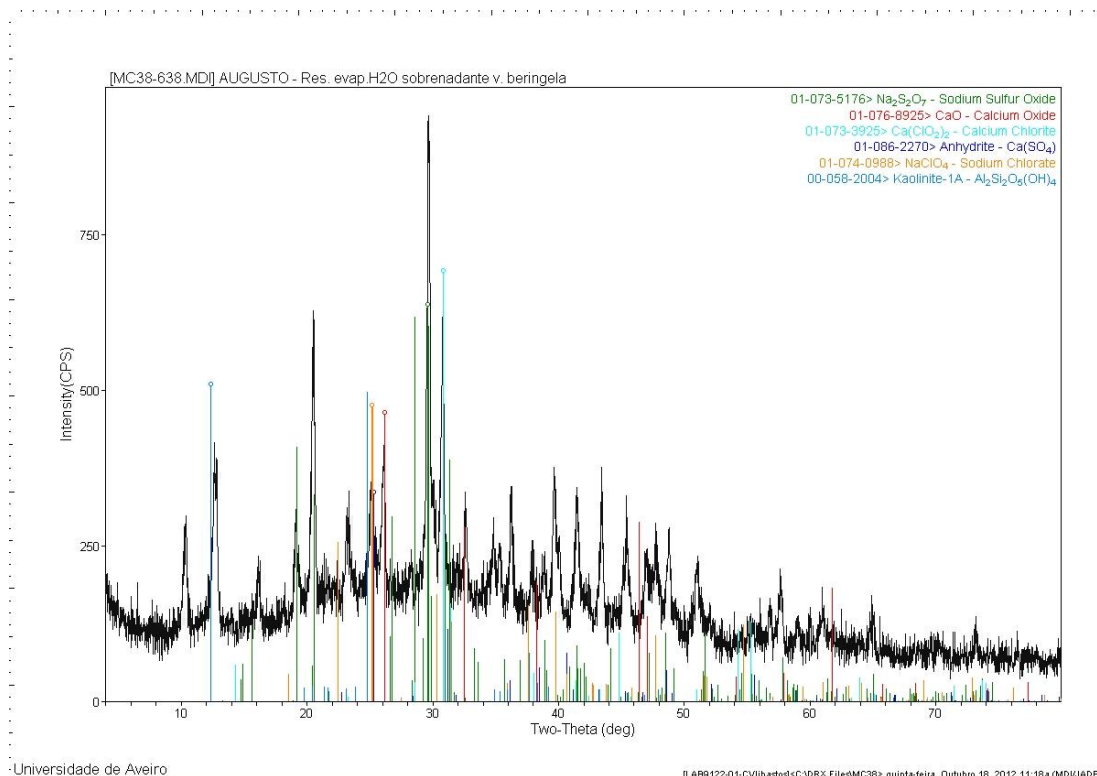
Os resultados das análises por SEM, EDS e DRX do resíduo sólido resultante são apresentados nas figuras 60 a 62.



**Figura 60 - Imagem obtida por SEM do resíduo obtido por secagem da água sobrenadante do vidro beringela.**



**Figura 61 - Resultado da análise química obtida por EDS ao resíduo obtido por secagem da água sobrenadante do vidro beringela.**



**Figura 62 - Difratoograma de raios X obtido no resíduo da água de suspensão do vidro beringela com quatro meses de envelhecimento.**

Por EDS identifica-se a presença de oxigénio, cálcio, sódio, cloro, enxofre, silício e alumínio no resíduo de evaporação da água sobrenadante do vidro beringela. Esta composição química é consistente com as fases cristalinas identificadas por DRX (figura 62), nomeadamente,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{NaClO}_4$  e caulinite. Serão estes mesmos materiais (e possivelmente outros não cristalinos) que se depositam nas zonas de secagem preferencial das peças e que por isso poderão contribuir para o desenvolvimento do defeito *refervido*.

Em particular, quando submetida a ciclo térmico, a anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) decompõe-se em  $\text{CaO}$  e  $\text{SO}_3$  entre 1000 °C e 1125 °C [12]. Recorde-se que a temperatura de cozedura do vidro na unidade de produção de Aradas da VA é de 1050 °C, valor que está dentro do intervalo de temperatura de decomposição do sulfato de cálcio, que ocorre com libertação de gases ( $\text{SO}_3$ ).

### 3.3.3.1. Aditivos

Para avaliar o efeito da presença dos aditivos na ocorrência do defeito, cozeram-se peças após vidragem com e sem aditivos P 9 e C 10, tendo-se obtido os seguintes resultados:

- 1 – Pratos com vidro sem aditivos: todos com defeito *refervido* muito intenso, bolhas grandes no bordo dos pratos.

2 – Pratos com vidrado com aditivo P 9: 2 pratos sem defeito, 4 pratos com ligeiro *refervido*, alteração da cor do vidro no bordo.

3 – Pratos com vidrado com aditivos P 9 e C 10: 2 pratos sem defeito, 4 pratos com ligeiro *refervido*, alteração da cor do vidro no bordo. Os pratos sem defeito são o de cima e o de baixo da pilha, ou seja, os que tinham maior área desobstruída.

Verifica-se que os dois aditivos ensaiados, quando adicionados ao vidrado, ajudam a controlar o defeito *refervido*. Com efeito, os aditivos gelificam no seio da suspensão, funcionando como retentores de água reduzindo o volume de água de suspensão absorvida pelo chacote durante o processo de vidragem. Simultaneamente os aditivos ajudam a reduzir a heterogeneidade de secagem das peças, reduzindo assim o aparecimento do defeito. No entanto, a quantidade de aditivos que se pode juntar aos vidrados é limitada pelo tempo de secagem da camada de vidrado sobre a peça sem que provoque outros defeitos como por exemplo “vidro escorrido” (acumulação de vidro na zona inferior das peças). Consequentemente, o aumento da concentração de aditivos não constitui uma solução viável para a eliminação e controlo do defeito *refervido*.

### 3.3.3.2. Vidrado base

Na figura 63, estão representados os resultados das análises químicas feitas por ICP à água sobrenadante dos vidrados base utilizados nas composições dos vidrados.

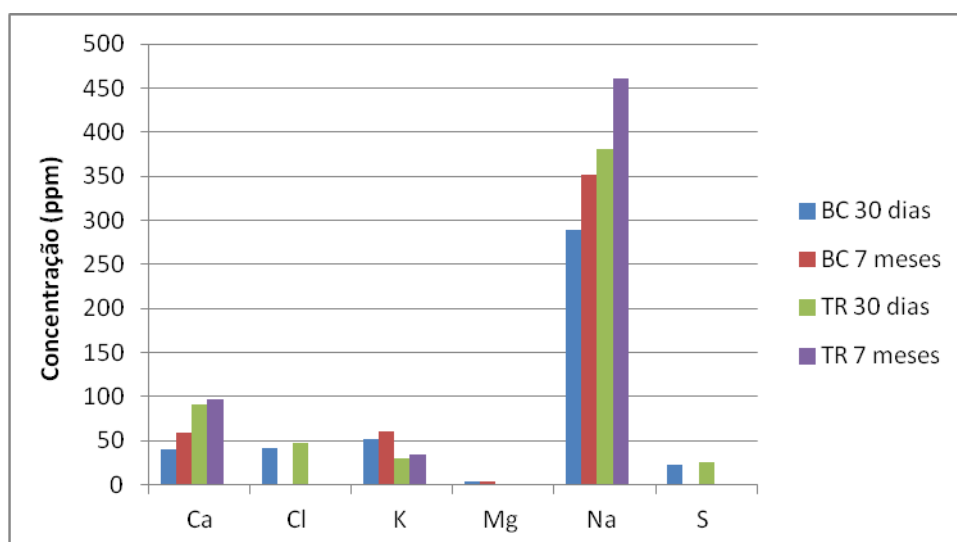


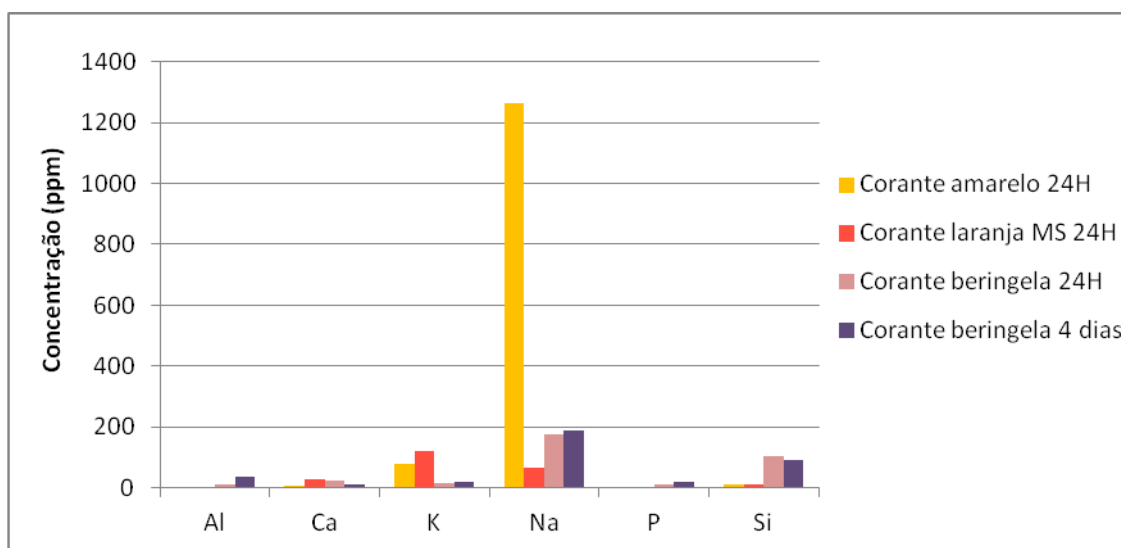
Figura 63 - Resultado da análise ICP do sobrenadante dos vidrados base (BC L01 e TR L03) com tempos de envelhecimento de 30 dias e 7 meses.

Verifica-se que, com o aumento do tempo de envelhecimento, o líquido da suspensão dos vidrados TR e BC enriquece progressivamente em potássio, cálcio e sódio. De referir que também foi detetado cloro e enxofre nas amostras com 30 dias de preparação. No entanto, não foi possível determinar a evolução na concentração destes elementos nas amostras com sete meses de envelhecimento porque o equipamento utilizado nestas análises não o permitiu.

Este resultado mostra que os vidrados base TR e BC, usados em todas as composições de vidrados da unidade de Aradas da VA, apresentam compostos solúveis e que a concentração de iões alcalinos e alcalino-terrosos (em particular de K, Ca e Na) no sobrenadante do vidro aumenta com o tempo de preparação da suspensão.

### 3.3.3.3. Corantes

Na figura 64, são apresentados os resultados das análises por ICP do sobrenadante da suspensão dos corantes em água destilada, que entram nas composições dos vidrados amarelo, beringela e laranja MS.



**Figura 64 - Resultados das análises ICP a amostras do sobrenadante resultante da lixiviação dos corantes amarelo, laranja MS e beringela.**

Verifica-se que o corante responsável pelo aumento mais acentuado de elementos alcalino e alcalino-terrosos no sobrenadante é o corante amarelo e que o elemento mais lixiviado nas amostras de corantes amarelo e beringela é o sódio, enquanto que para o corante laranja MS é o potássio. Verifica-se também que o aumento da concentração de elementos alcalinos e alcalino-terrosos no sobrenadante do corante beringela não é significativo quando o tempo de suspensão aumenta de um dia para quatro dias.

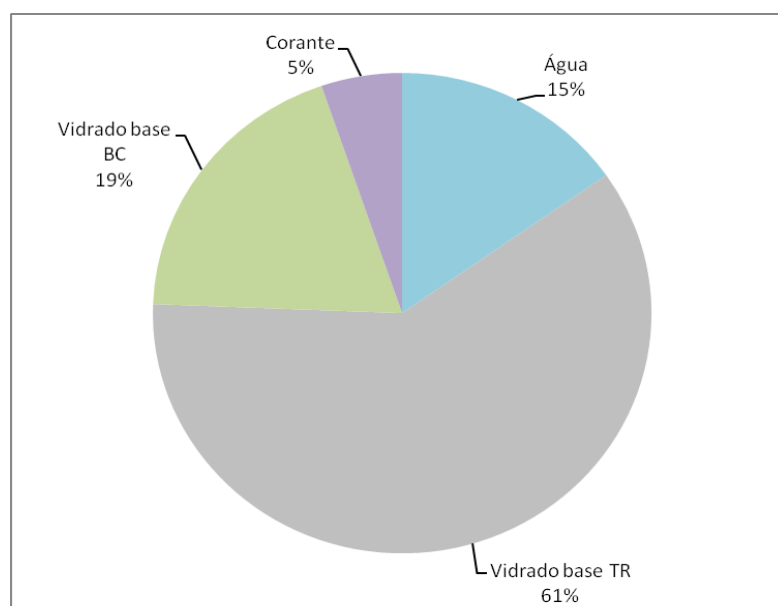
### 3.4. Análise da contribuição parcial de cada componente para a alteração da composição do suspensor do vidrado

Quantificados os iões presentes no suspensor dos vidrados, pode-se quantificar a contribuição parcial de cada componente para a alteração da composição química local da peça. Para o efeito, assumiu-se como base de cálculo o vidrado aplicado sobre um prato, que pesa aproximadamente 500 g e cujos componentes são os vidrados base, corante, água e aditivos. Estes últimos componentes entram nas composições dos vidrados em percentagem inferior a 0,3%, pelo que o seu contributo para o fornecimento de iões à suspensão de vidrado é muito reduzida sendo desprezado neste cálculo.

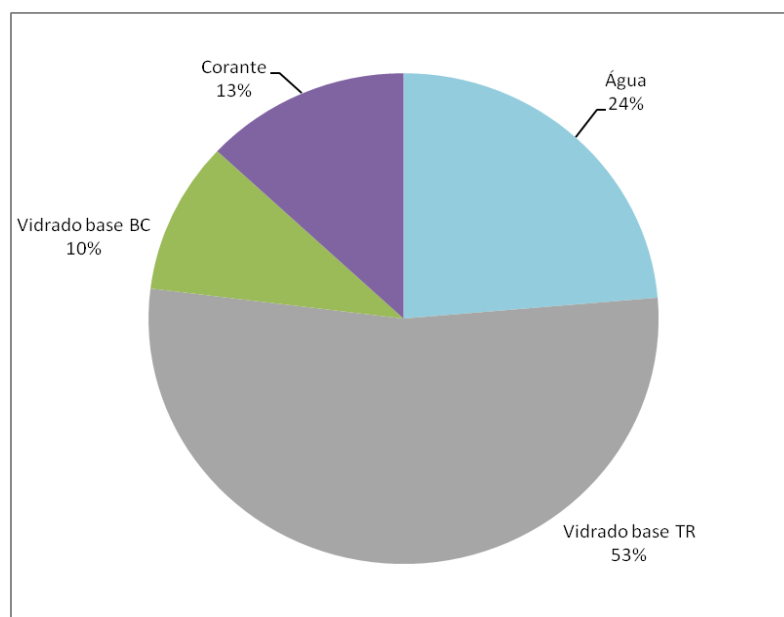
Se sobre a peça em análise forem aplicados 150 g de vidrado beringela com densidade 1,650 kg/l, a quantidade de cada componente será:

- 52,5 g de água industrial
- 65,3 g de vidrado TR
- 27,3 g de vidrado BC
- 4,9 g de corante beringela

A partir da composição química determinada para a água de suspensão de cada componente do vidrado, obtém-se a contribuição de cada componente em sódio e cálcio para o líquido suspensor do vidrado composto (figuras 65 e 66). A análise destes resultados permite concluir que o maior fornecedor destes elementos no vidrado beringela é o vidrado base TR.



**Figura 65 - Contribuição de cada componente do vidrado para a quantidade de sódio no suspensor do vidrado beringela aplicado num prato.**



**Figura 66 - Contribuição de cada componente do vidro para a quantidade de cálcio no suspensor do vidro beringela aplicado num prato.**

### **3.5. Medidas adotadas para minorar o problema**

No decorrer deste trabalho, foram implementadas a nível de produção algumas medidas para minimizar o defeito *refervido*, com resultados muito positivos. Entre as medidas adotadas conta-se a remoção do sobrenadante dos vidrados excedentes do processo de vidragem anterior e deixados em repouso, antes da sua reutilização. Criaram-se condições de planeamento e armazenagem das peças vidradas, de modo a garantir uma sequência do tipo FIFO (first in first out – o primeiro a entrar é o primeiro a sair) entre as operações de vidragem e enfora dos vidrados mais suscetíveis de favorecerem o aparecimento de defeito *refervido*.

Como foi referido, os vidrados que não são consumidos na sua totalidade são guardados para a produção seguinte, o que poderá demorar entre alguns dias e vários meses. Os vidrados deixados em repouso sofrem sedimentação, deixando parte do suspensor como sobrenadante aparentemente límpido. Este sobrenadante é removido do vidro e só depois é que o vidro é agitado e corrigida a sua densidade, mediante a adição de água industrial. Esta



operação tem como finalidade retirar parte dos sais solúveis presentes na água de suspensão do vidrado.

No planeamento da produção da secção de vidragem, foi considerada a quantidade de pratos e pires que se consegue cozer nas 24 horas seguintes. O planeamento é feito de modo a que, sempre que possível, todos os pratos e pires vidrados não fiquem em parque mais do que 24 horas.

Todos os anos, a unidade de Aradas da VA encerra 3 semanas em agosto para férias. Para o arranque da produção, os vidrados são preparados no último dia de trabalho antes de férias, para que possam entrar em produção no primeiro dia de trabalho após as férias. Os vidrados ficavam preparados com 3 semanas de antecedência, antes da sua utilização. Devido à elevada temperatura ambiente, e portanto em condições de secagem mais agressivas, o resultado era que o defeito *refervido* se agravava no período de produção após férias. No ano de 2012, em que decorreu este trabalho, foi introduzida uma alteração neste procedimento: antes da paragem para férias, planeou-se antecipar o arranque da preparação dos vidrados um dia relativamente ao arranque da linha de vidragem. Esta alteração permitiu preparar os vidrados no dia anterior ao seu consumo. O resultado foi uma redução significativa da ocorrência do defeito *refervido* durante o mês de agosto. Mais concretamente, durante o mês de agosto de 2012 a quantidade de peças com este defeito representou apenas 5,4% das peças rejeitadas, comparativamente com o valor de 59% verificado em igual período de 2011.

Entre janeiro e setembro de 2012, a incidência do defeito *refervido* foi de 6,4 %, sobre o total das peças de refugo na escolha final, enquanto que em 2011, no mesmo período, a incidência deste defeito foi de 28,3%. Consequentemente, o valor de 2012, é aproximadamente 440% inferior ao registado em 2011, o que se traduz numa redução de incidência do defeito de 77,4%. Até setembro de 2012, o valor mensal mais elevado de incidência do *refervido* foi de 11,1%, registado em abril, enquanto em 2011 o valor mais elevado foi de 59% registado em agosto.

## **Outras medidas propostas para minorar o problema**

No sentido de reduzir ainda mais a ocorrência do defeito *refervido* está a ser analisada a implementação de outras medidas, tais como, o planeamento detalhado da preparação de vidrados para minimizar excedentes e a viabilidade de filtro-prensagem dos excedentes de vidrados que apresentam maior incidência do defeito.

Entretanto foram introduzidos, no plano de controlo, dois novos ensaios: a medição da condutividade elétrica dos sobrenadantes dos vidrados e a análise mensal aos teores em sulfatos e cloretos da água industrial da unidade de faiança da VA, com o objetivo de avaliar a contribuição relativa da alteração dos teores nestes compostos na água industrial na sazonalidade da ocorrência do defeito.

Adicionalmente, a medição da solubilidade de novos vidrados base e corantes será uma característica a ter em conta antes da sua aprovação para entrada em produção.

Com base nos resultados da fusibilidade do vidro base TR está a ser estudada a hipótese de utilização de outro vidro base menos fusível e que apresente uma gama de fusibilidade mais estável à temperatura de trabalho.

O armazenamento individualizado dos pratos, sendo também uma forma de evitar a ocorrência do defeito, poderá ser considerado para situações pontuais (não sendo uma solução viável para toda a produção devido a limitações de espaço nos armazéns).

Para o controlo de vidrados e corantes, será implementado um ensaio em que será provocada secagem diferencial. Será um teste comparativo que dará informação sobre maior ou menor propensão de um determinado componente de vidro para o desenvolvimento do defeito referido quando comparado com o padrão.

Tendo em conta os teores relativamente elevados em materiais solúveis detetados nas peças chacoalhadas, este será um fator de controlo futuro.

## 4. CONCLUSÕES

O presente trabalho foi dedicado à investigação da origem do defeito *refervido* em peças de faianças produzidas por bicozedura pela unidade de Aradas da Vista Alegre, de forma a estabelecer procedimentos que permitam prevenir o seu aparecimento

Análises realizadas em peças submetidas a secagem não uniforme permitiram observar um aumento da concentração de elementos alcalinos e alcalino-terrosos nas zonas de secagem preferencial. Estes resultados sugerem que o defeito *refervido* tem origem no aumento local em sais solúveis, transportados para a superfície da peça pela água da suspensão de vidrado durante a sua evaporação no processo de secagem do vidrado.

Ensaio adicionais permitiram concluir que estes sais solúveis provêm maioritariamente da dissolução de matérias-primas da suspensão do vidrado composto, sendo os vidrados base (TR e BC) os que mais contribuem para o teor total em sais solúveis no líquido suspensor do vidrado beringela. Verificou-se que este fenómeno de dissolução aumentava com o tempo de envelhecimento (tempo de preparação) da suspensão do vidrado.

Verificou-se ainda que a disposição das peças e o período de armazenamento entre a vidragem e a cozedura do vidrado condicionam a uniformidade da secagem e, consequentemente, a ocorrência do defeito *refervido*.

Com base nestes resultados foram implementadas algumas medidas no processo produtivo da unidade de Aradas da VA que permitiram reduzir a ocorrência do defeito *refervido* em, aproximadamente, 77,4% durante o ano de 2012.



## Referências bibliográficas

- [1] Fonseca, A. T., “*Tecnologia do processamento Cerâmico*”, Universidade Aberta (2000).
- [2] Durán, A., Hevia, R., Centritto, N., Novais, P. A., Bernardim, A. M., “*Introducción a los esmaltes cerámicos*”, Castellón: Faenza editrice ibérica s.l., (2002).
- [3] Navarro, J. M. F., “*El Vidrio*”, Sociedad Española de Cerámica e Vidrio, Madrid, (2003).
- [4] Tozzi, N., “*The Chemistry, Physics and Manufacturing of Glaze Frits*” (1997); [WWW.Digitalfire.com](http://WWW.Digitalfire.com) (acedido em Julho de 2012) .
- [5] Tozzi, N., “*Soluble salts in minerals: Detailed overview*”, [WWW.Digitalfire.com](http://WWW.Digitalfire.com) (acedido em Julho de 2012).
- [6] Costa, M. – “*Reciclagem de Caco Chacotado em Pastas de Porcelana de Cozedura Rápida para Utilização Industrial*”, *Tese de Mestrado*, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro Universidade de Aveiro, (2009).
- [7] Hansen, T. – The Magic of Fire II, Printed by Digitalfire, [WWW.Digitalfire.com](http://WWW.Digitalfire.com) (acedido em Julho de 2012).
- [8] Jouène, C.A. , “*Traité de Céramique et Matériaux Minéraux*”, Séptima, Paris, (1984).
- [9] Solana, A. G. V., Sanz, V. , “*Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos*”, *Cerâmica industrial*, 5, (2000).
- [10] Gomes, C. S. F., “*Argilas, Aplicações na Indústria*”, O Liberal -Empresa de artes gráficas Lda., (2002).
- [11] Emiliane, G. P., Corbara, F., “*Le typologie*”, *Tecnologia Ceramica*, 3, (2001).

[12] Tozzi, N., “*Glaze and Body Pigments and Stains in the Ceramic tile Industry*”, [WWW.Digitalfire.com](http://WWW.Digitalfire.com) (acedido em Outubro 2012).